Principios elementales de los procesos químicos



• Felder
• Rousseau

3a. edición

LIMUSA WILEY

La última edición de este libro ya clásico de estequiometría refleja los cambios experimentados por la ingeniería química en las últimas décadas. En esta nueva edición totalmente revisada y actualizada se consideran las nuevas áreas de aplicación de la ingeniería, como la ingeniería ambiental, la biotecnología y la microelectrónica.

Principios elementales de los procesos químicos presenta una introducción realista, informativa y positiva al ejercicio de la ingeniería química en el ámbito profesional. Es un libro de texto excelente para comprender conceptos fundamentales de ingeniería química, aprender a formular y resolver balances de materia y de energía en los sistemas de procesos químicos, e iniciar a los estudiantes en la resolución de problemas de termodinámica.

Este libro se destaca por:

- La claridad de exposición.
- Los nuevos problemas y estudios de caso tomados de situaciones reales en la industria.
- El uso de nuevas herramientas de cómputo para la solución de problemas.
- Incluye un CD-ROM con material de apoyo para el texto que ofrece una enciclopedia visual del equipo usado en los procesos químicos, una base de datos de propiedades físicas, un programa para la solución de ecuaciones diferenciales y algebraicas, y otras herramientas de apoyo para el estudio de la materia.



e-mail: limusa@noriega.com.mx
www.noriega.com.mx

PRINCIPIOS ELEMENTALES DE LOS PROCESOS QUÍMICOS

TABLAS Y FIGURAS SELECTAS

Diversos

Factores para conversión de unidades — **Página de enfrente**
Pesos y números atómicos — **Penúltima guarda**
Diagrama psicrométrico (de humedad): unidades SI — **385**
Diagrama psicrométrico (de humedad): unidades del Sistema Americano de Ingeniería — **386**
Datos selectos de propiedades físicas (pesos moleculares, gravedades específicas de sólidos y líquidos, puntos de fusión y ebullición, calores de fusión y vaporización, temperatura y presión crítica, calores estándar de formación y combustión) — **632-638**

Leyes de los gases (relaciones PVT)

La constante de los gases — **Penúltima guarda**
Condiciones estándar para los gases — **194**
Factores acéntricos de Pitzer — **201**
Gráficas de compresibilidad — **208-211**

Datos de presión de vapor

Diagrama de Cox de las gráficas de presión de vapor — **247**
Presión de vapor del agua — **642-643**
Constantes de la ecuación de Antoine — **644-645**

Datos termodinámicos

Capacidades caloríficas — **639-641**
Propiedades del vapor saturado: tabla de temperaturas — **646-647**
Propiedades del vapor saturado: tabla de presiones — **648-653**
Propiedades del vapor sobrecalentado — **654-655**
Entalpias específicas de gases selectos: unidades SI — **656**
Entalpias específicas de gases selectos: unidades del Sistema Americano de Ingeniería — **656**
Capacidades caloríficas atómicas para la regla de Kopp — **657**
Calores integrales de solución y mezcla a 25°C — **657**

Datos para sistemas específicos

Diagrama triangular de fases para agua-acetona-metil isobutil cetona a 25°C — **274**
Diagrama de entalpia-concentración para H_2SO_4-H_2O — **399**
Diagrama de entalpia-concentración para NH_3-H_2O — **403**

FACTORES PARA CONVERSIÓN DE UNIDADES

Cantidad	Valores equivalentes
Masa	1 kg = 1000 g = 0.001 tonelada métrica = 2.20462 lb_m = 35.27392 oz 1 lb_m = 16 oz = 5×10^{-4} toneladas = 453.593 g = 0.453593 kg
Longitud	1 m = 100 cm = 1000 mm = 10^6 micrones (μm) = 10^{10} angstroms (Å) = 39.37 pulgada = 3.2808 pie = 1.0936 yarda = 0.0006214 milla 1 pie = 12 pulgadas = ⅓ yarda = 0.3048 m = 30.48 cm
Volumen	1 m^3 = 1000 L = 10^6 cm^3 = 10^6 mL = 35.3145 pie^3 = 220.83 galones imperiales = 264.17 gal = 1056.68 cuarto 1 pie^3 = 1728 $pulgada^3$ = 7.4805 gal = 0.028317 m^3 = 28.317 L = 28,317 cm^3
Fuerza	1 N = 1 kg · m/s^2 = 105 dinas = 10^5 g · cm/s^2 = 0.22481 lb_f 1 lb_f = 32.174 lb_m · pie/s^2 = 4.4482 N = 4.4482×10^5 dinas
Presión	1 atm = 1.01325×10^5 N/m^2 (Pa) = 101.325 kPa = 1.01325 bar = 1.01325×10^6 $dinas/cm^2$ = 760 mm Hg a 0°C (torr) = 10.333 m H_2O a 4°C = 14.696 $lb_f/pulgada^2$ (psi) = 33.9 pie H_2O a 4°C = 29.921 pulgada Hg a 0°C
Energía	1 J = 1 N · m = 10^7 ergs = 10^7 dina · cm = 2.778×10^{-7} kW · h = 0.23901 cal = 0.7376 pie-lb_f = 9.486×10^{-4} Btu
Potencia	1 W = 1 J/s = 0.23901 cal/s = 0.7376 pie ·lb_f/s = 9.486×10^{-4} Btu/s = 1.341×10^{-3} hp

Ejemplo: El factor para convertir gramos en lb_m es $\left(\frac{2.20462\ lb_m}{1000\ g}\right)$

PRINCIPIOS ELEMENTALES DE LOS PROCESOS QUÍMICOS

Tercera edición

Richard M. Felder

Departamento de Ingeniería Química
Universidad Estatal de Carolina del Norte
Raleigh, Carolina del Norte

Ronald W. Rousseau

Escuela de Ingeniería Química
Instituto de Tecnología de Georgia
Atlanta, Georgia

LIMUSA WILEY

Felder, Richard
Principios elementales de los procesos químicos = Elementary principles of chemical processes / Richard Felder. -- 3a. ed. -- México : Limusa Wiley, 2004.
686 p. : il. ; 20 cm.
ISBN 968-18-6169-8.
Incluye CD.
Rústica.

1. Procesos químicos

I.Ronald W. Rousseau ,coaut II. María Teresa Aguilar Ortega de Sandoval, tr

LC: TP155.7 Dewey: 660.284'4 - dc21

VERSIÓN AUTORIZADA EN ESPAÑOL DE LA OBRA PUBLICADA EN INGLÉS CON EL TÍTULO:
ELEMENTARY PRINCIPLES OF CHEMICAL PROCESSES

COLABORADORA EN LA TRADUCCIÓN:
MARÍA TERESA AGUILAR ORTEGA DE SANDOVAL
QUÍMICA POR LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

REVISIÓN:
ENRIQUE ARRIOLA GUEVARA
DOCTOR. PROFESOR INVESTIGADOR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMIICA DEL CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS (CUCEI), DE LA UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA, JALISCO, MÉXICO.

GRUPO NORIEGA EDITORES
BALDERAS 95, MÉXICO, D.F.
C.P. 06040
8503 8050
01(800) 706 9100
5512 2903
limusa@noriega.com.mx
www.noriega.com.mx

CANIEM NÚM. 121

HECHO EN MÉXICO
ISBN 968-18-6169-8
1.3



Dedicatoria

Dedicamos este libro a nuestros primeros y más importantes maestros, nuestros padres: Shirley Felder y el finado Robert Felder, y Dorothy Rousseau e Ivy John Rousseau.

Acerca de los autores

Richard M. Felder imparte la cátedra Hoechst Celanese de Ingeniería Química en la Universidad Estatal de Carolina del Norte. Es autor y coautor de más de 100 artículos sobre ingeniería de los procesos químicos y la enseñanza en ingeniería; asimismo, ha impartido seminarios, talleres y cursos breves sobre ambos temas en instituciones industriales y de investigación, así como en universidades de Estados Unidos y el extranjero. Desde 1990 es codirector del National Effective Teaching Institute, auspiciado por la American Society for Engineering Education (ASEE). Ha recibido diversos premios por sus contribuciones a la enseñanza en ingeniería, como el Chemical Manufacturers Association National Catalyst Award de 1989, los Wickenden Awards de 1988, 1989 y 1996 por el artículo más destacado del *Journal of Engineering Education* (ASEE), los Corcoran Awards de 1986 y 1993 por el artículo más destacado del *Chemical Engineering Education* (División de Ingeniería Química de la ASEE), y el Carlson Award de 1997 por sus innovaciones en la enseñanza de ingeniería (ASEE). En 1991 fue designado delegado oficial del AIChE, y en 1996 miembro oficial de la ASEE.

Ronald W. Rousseau es catedrático y miembro del consejo directivo de la Escuela de Ingeniería Química del Instituto de Tecnología de Georgia. Ha publicado más de 140 artículos en revistas e informes técnicos y ha ofrecido más de 170 presentaciones sobre sus investigaciones y actividades relacionadas. Su trabajo, tanto de investigación como de enseñanza, está orientado a la tecnología de procesos de separación. En particular, ha investigado la nucleación y el crecimiento de cristales y el papel de estos fenómenos para determinar la calidad de los cristales. La División de Separaciones del American Institute of Chemical Engineers reconoció sus aportaciones otorgándole el Clarence G. Gerhold Award de 1996. El doctor Rousseau es asesor editorial del *AIChE Journal*, miembro del Comité de Publicaciones de *Chemical Engineering Education* y editor asociado del *Journal of Crystal Growth*; asimismo, ha fungido como miembro del Comité de Asesoría Internacional de *Separations Technology*. Ha proporcionado servicios de consultoría a más de 45 organizaciones e impartido más de 130 cursos cortos para la industria. El doctor Rousseau presidió el Consejo de Investigación Química y también es miembro y ha fungido como director del American Institute of Chemical Engineers. Es egresado de la Universidad Estatal de Louisiana, donde tiene un lugar en el Salón de ingenieros distinguidos de esta institución.

Prefacio de la primera edición

El curso de introducción a la estequiometría tiene diversos papeles de importancia dentro del plan de estudios de ingeniería química. En primer lugar, prepara al estudiante para formular y resolver balances de materia y energía de los sistemas de procesos químicos y establece las bases para cursos posteriores de termodinámica, operaciones unitarias, cinética y dinámica de procesos. Todavía más importante, introduce el enfoque de ingeniería para la solución de problemas relacionados con los procesos, el cual consiste en descomponer estos últimos en sus partes, establecer las relaciones entre las variables conocidas y desconocidas, recabar la información necesaria para resolver las incógnitas empleando una combinación de experimentación, conocimiento empírico y aplicación de leyes naturales y, por último, reunir todas las piezas para obtener la respuesta deseada.

Nuestra intención es que la presente obra cumpla todas estas funciones. Más aún, conscientes de que el curso de estequiometría a menudo constituye el primer encuentro real de los estudiantes con la que creen es su profesión elegida, a través de este texto hacemos una introducción realista, informativa y positiva al ejercicio de la ingeniería química.

Iniciamos la obra con un análisis cualitativo de los distintos problemas que enfrentan los ingenieros al abordar diversos procesos aparentemente diferentes y, tras una breve introducción a las técnicas fundamentales de cálculo en ingeniería, desarrollamos de manera sistemática la estructura del análisis de procesos elementales: cuáles son las variables del proceso y cómo se expresan, miden y calculan; las leyes de la naturaleza que rigen el desempeño de los procesos; y las propiedades físicas de los materiales que deben determinarse para diseñar un proceso nuevo o para analizar otro ya existente.

El proceso químico constituye el contexto estructural y motivacional para la presentación de todo el material en este texto. Los conceptos de fisicoquímica a que se hace referencia —por ejemplo, presión de vapor, solubilidad y compresibilidad— se presentan como cantidades cuyo valor es necesario conocer para determinar las variables de proceso o para llevar a cabo los cálculos del balance de materia y/o energía en el mismo. Las técnicas de cálculo como los métodos de ajuste de curvas, obtención de raíces e integración numérica, se consideran dentro del mismo conjunto de conocimientos básicos para el análisis de procesos.

Una característica importante del libro son los estudios de caso de procesos industriales, los cuales ilustran el papel del cálculo de unidades únicas en el análisis de procesos de unidades múltiples. Los estudios de casos se diseñaron para usarlos como proyectos individuales o (de preferencia) de equipos pequeños de estudiantes, una vez que hayan completado el capítulo introductorio sobre balance de materia (capítulo 4). En cada caso se pide al estudiante que elabore el diagrama de flujo de algún proceso de complejidad moderada, basándose en la descripción que se incluye y se le pide que lleve a cabo los cálculos de balance de materia y energía del proceso; además, se formulan preguntas que le harán pensar cuál es la estructura general del proceso y la razón de ésta.

Al conocer los problemas asociados con el caso de estudio, los alumnos tienden a prestar atención al contenido formal del curso para obtener información que les ayude a llegar a las soluciones requeridas. De este modo, el caso de estudio constituye una motivación para el aprendizaje, y al mismo tiempo permite comprender su importancia contextual. Aún más, introduce la disciplina de ingeniería que consiste en partir de un problema amplio y de múltiples facetas y recabar de manera sistemática la diversidad de información y la técnica necesarias para resolverlo.

Al preparar este texto quisimos evitar la pedantería, sin sacrificar por ello el estudio a conciencia de los aspectos básicos y el rigor científico. El estilo de redacción es informal; todas las técnicas de solución se ilustran con ejemplos, y las preguntas breves de "Autoevaluación" —que se emplean de manera tan eficaz en los métodos de autoenseñanza— ayudan a enfocar la atención del estudiante y a reforzar los puntos principales de cada sección. La mayoría de los problemas hace referencia a pro-

cesos reales y contiene datos realistas; están diseñados para que los estudiantes puedan practicar todos los métodos que se analizan a lo largo de cada capítulo; asimismo, ilustran la gama de actividades que abarca la ingeniería química, desde las áreas tradicionales de procesos químicos hasta otros campos como ciencias ambientales, tecnología y biomedicina.

El sistema internacional de unidades se usa ampliamente a lo largo del texto, pero no de manera exclusiva; en los apéndices se incluyen tablas de datos del sistema SI, como las tablas de vapor. La programación de computadoras no se cubre en forma explícita, pero se tratan algunas aplicaciones de éstas en el análisis de procesos y se incluyen diversos problemas que es adecuado resolver mediante computadora.

Agradecemos profundamente las numerosas contribuciones de colegas y amigos que nos ayudaron en la preparación del libro. Sin proceder en un orden específico, expresamos nuestro agradecimiento a los catedráticos David Marsland, de la Universidad Estatal de Carolina del Norte, y a Richard Seagrave, John Stevens y George Burnet, de la Universidad Estatal de Iowa, quienes leyeron el manuscrito y nos hicieron útiles sugerencias para mejorarlo; a Russ O'Dell, quien preparó las soluciones y corrigió un buen número de errores, aun cuando los autores estábamos convencidos de que no quedaba ninguno; a Jim Ferrel, quien nos proporcionó amplio apoyo moral y financiero durante los aparentemente interminables años que tomó la redacción del texto; a Bobbie y Tess, por más cosas de las que es posible resumir aquí; a Kenneth Felder, quien llevó a cabo con gran diligencia el horrible trabajo de cotejar las tablas de datos; a Ron Jr., David, Brett, Elena y Gary por su simple presencia; y a Thurman Poston, el comprometido editor del área de ingeniería, por sus interesantes perspectivas. También agradecemos a los estudiantes que sirvieron de "conejillos de Indias" durante las etapas de desarrollo del libro y les pedimos disculpas por todos los problemas que de manera involuntaria resolvieron para nosotros; en particular, deseamos hacer un reconocimiento a la *Lost Generation* (Generación Perdida) del otoño de 1973, que corrió con la mala suerte de tener que usar el primer manuscrito de esta obra como libro de texto para el curso.

Agradecemos en particular la ayuda de los doctores James Fair, de la Compañía Monsanto, Norman Kaplan, de la U.S. Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) y Ray E. Harrison, de Westvaco, Inc., quienes revisaron algunos borradores de los casos de estudio y nos propusieron algunos cambios para que las descripciones de los procesos fueran más cercanas a la práctica industrial. En algunos casos y por motivos pedagógicos, optamos por conservar ciertas desviaciones de la práctica; cualquier desviación de este tipo es responsabilidad nuestra y no de nuestros revisores.

Por último, y de manera muy especial, agradecemos la ayuda de Mary Wade, quien sin quejarse y con una gran dosis de buen humor, pasó en limpio una revisión tras otra del manuscrito, hasta que los autores, incapaces de soportar más, declaramos que el libro estaba terminado.

Richard M. Felder

Ronald W. Rousseau

Prefacio de la tercera edición

La presente edición refleja dos cambios notables en los estudios de ingeniería química a partir de 1986: primero, antes de ese año la mayoría de los egresados buscaba trabajo en la industria química y del petróleo, mientras que en la actualidad un número creciente de ellos encuentra ocupación en campos como ingeniería ambiental, biotecnología y microelectrónica. Segundo, en 1986 la programación de computadoras en lenguajes como Fortran y Pascal aún desempeñaba un papel importante dentro del plan de estudios, mientras que ahora la mayor parte de los cursos de computación que se imparten en ingeniería química incluyen hojas de cálculo, paquetes de matemáticas simbólica y numérica, y simuladores de diagramas de flujo.

La presente edición refleja estos patrones de cambio en la carrera de ingeniería química. Los problemas que aparecen al final de los capítulos incluyen temas de bioquímica, biomedicina, depósito de vapores químicos en las capas de silicio de los chips semiconductores, evaluación y control de los niveles de emisión de contaminantes en las descargas de las fábricas, y seguridad en la planta y el laboratorio. Los problemas estructurados requieren el uso de hojas de cálculo y/o de *software* para resolver ecuaciones.

Se introdujeron cambios adicionales a lo largo del texto. Todos los capítulos incluyen guías de estudio en la forma de objetivos de aprendizaje y resúmenes al final del capítulo, además de una lista de nomenclatura y un glosario de términos comunes relacionados con los procesos descritos a lo largo del texto. Ahora se hace un mayor énfasis en el análisis de los grados de libertad al formular soluciones para los problemas de análisis de procesos. Las conversiones de unidades de fuerza (p. ej., de $kg \cdot m/s^2$ a newtons) se tratan como todas las demás conversiones de unidades. Se añadió el uso del grado de avance de la reacción para analizar los sistemas de proceso reactivo, en vez de confiar de manera casi exclusiva en los balances de las especies atómicas. Se ofrecen instrucciones explícitas para el uso de hojas de cálculo (como la herramienta *goalseek*), a fin de resolver ecuaciones no lineales como la ecuación de estado SRK y balances de energía en reactores adiabáticos. (Sin embargo, se conservan los apéndices de métodos numéricos iterativos como el *regula-falsi* y la regla de Newton para aquellos profesores que deseen incluir el análisis numérico dentro de los temas de estudio.) Se agregó una sección al capítulo 6 sobre la operación unitaria de importancia comercial llamada adsorción. En muchos de los problemas al final del capítulo se pide al estudiante que explique las operaciones de proceso e interprete los resultados de los cálculos, no que simplemente los resuelva.

En esta edición se hace uso de programas de matemáticas simbólicas como Maple® y Mathematica® para resolver los problemas de balance de materia y energía, pero *no* queremos subrayar este cambio. Apreciamos el potencial de tales programas y comprendemos que son útiles para resolver prácticamente cualquier tipo de problema del texto, una vez que se haya derivado el conjunto correcto de ecuaciones. Sin embargo, consideramos que el objetivo central de un primer curso cuantitativo en análisis de procesos químicos debe ser derivar este tipo de ecuaciones en forma sistemática, es decir, elaborar el diagrama de flujo e introducir cuidadosamente todos los datos en él, llevar a cabo un análisis de los grados de libertad y examinar la estructura del proceso para determinar una estrategia eficaz para resolver el problema. Una vez efectuado este análisis previo, resolver las ecuaciones del sistema de manera algebraica o con *software* será simplemente un aspecto de comodidad. En cualquier caso, no consideramos necesario proporcionar indicaciones explícitas sobre el uso del *software* para resolver ecuaciones: los profesores que deseen hacerlo únicamente necesitan agregar la frase: "Usar _______ (*insertar el nombre del software*)", antes de cualquier enunciado de problema que requiera cálculos.

En la actualidad, la mayoría de los estudiantes cuenta con una computadora personal o tiene fácil acceso a la misma; esto permite ofrecer recursos adicionales en la forma de *software* educacional

a profesores y estudiantes. La presente edición incluye un CD que contiene el paquete de software *Interactive Chemical Process Principles* (Principios Interactivos de los Procesos Químicos) creado por Intellipro, Inc. Este paquete contiene tutoriales con instrucciones elaboradas por Richard Felder, una herramienta poderosa —pero accesible para el estudiante— que ayuda a resolver ecuaciones diferenciales y algebraicas, y la *Encyclopedia of Chemical Process Equipment* (Enciclopedia de Equipo para Procesos Químicos), desarrollada por la doctora Susan Montgomery, de la Universidad de Michigan. (En la página xvi se incluye una descripción más detallada de la misma). Además, periódicamente aparecerán actualizaciones del texto y recursos adicionales para apoyar la enseñanza y el proceso de enseñanza y aprendizaje en www.wiley.com/college/engin/epcp.

Agradecemos a numerosos colegas, alumnos y al personal docente los diversos cambios sugeridos y su ayuda en la preparación de esta edición. Expresamos de antemano una disculpa a las personas cuyos nombres hayan sido omitidos, y manifestamos nuestro agradecimiento a David Allen, Tim Anderson, D. F. Bagster, Mort Barlaz, Stanley Barnett, Ken Beatty, Bob Bird, Brice Carnahan, Paul Chan, Paulette Clancy, Bill Conger, Cam Crowe, Max Deibert, Noel de Nevers, Larry Dodd, Chuck Eckert, Larry Erickson, P. T. Eubank, Ken Felder, Arthur Fontijn, Paul Frymier, Gary Gilleskie, Carole Heath, Debbie Kaufman, Paul Kohl, Joe Lemanski, Octave Levenspiel, Pete Ludovice, Susan Montgomery y sus alumnos, Peter Rasmussen, Mary Rezac, Skip Rochefort, Ken Sampson, Amyn Teja y Hank Van Ness por sus sugerencias; a Gary Huvard, Norm Kaplan, Brian Keyes y Jack Winnick por su ayuda en el desarrollo de los estudios de casos; a Philippe Marchal y sus colegas de Intellipro por sus esfuerzos para desarrollar el software suplementario; y a Matt Burke, Swapnil Chhabra, Jun Gao, Linda Holm, Concepción Jiménez-González, Amit Khandelwal, Stephanie Manfredi, Janette Méndez-Santiago, Amy Michel, Dong Niu, Amitabh Sehgal, Jim Semler, Kai Wang, Esther Wilcox, Tao Wu y Jian Zhou por su valiosa ayuda con el manual de soluciones. Agradecemos también el apoyo y la colaboración de Rebecca y Sandra a lo largo de la presente edición. Por último, deseamos dar las gracias a los alumnos que se tomaron la molestia de señalarnos los errores en las ediciones previas y los primeros borradores de esta edición.

Richard M. Felder

Ronald W. Rousseau

Unas palabras al profesor

La organización del presente texto se planeó para proporcionar suficiente flexibilidad en la enseñanza de su contenido a estudiantes de antecedentes diversos, ya sea durante un semestre o dos trimestres. Anticipamos que los cursos semestrales que por tradición constituyen las bases del primer año de ingeniería, abarcarán la mayor parte de los nueve primeros capítulos y quizá un caso de estudio. El curso trimestral puede abarcar del capítulo 1 al 6. Los estudiantes con nociones de análisis dimensional y correlación de datos podrán pasar por alto o ver con rapidez el capítulo 2, y aquellos alumnos cuyos cursos introductorios de química les hayan proporcionado conocimientos detallados sobre las distintas definiciones de las variables de proceso y el uso sistemático de unidades para describir y analizar los procesos químicos, podrán omitir el capítulo 3. El tiempo ahorrado podrá emplearse para abarcar las secciones adicionales de los capítulos 4 a 9, agregar el capítulo 10 sobre balances con ayuda de computadora o el capítulo 11 sobre balances transitorios, o cubrir el material sobre análisis numérico que se incluye en el apéndice.

Una crítica que suele hacerse a los cursos de estequiometría es su énfasis en los métodos de solución rutinarios, lo cual da al estudiante una idea vaga de la gran diversidad de problemas que pueden encontrar los ingenieros en la práctica y de la creatividad necesaria para resolver algunos de ellos. Por desgracia, la mayor parte del trabajo práctico del curso resulta necesaria. Hemos observado que la única manera de que los alumnos aprendan a aplicar el método ingenieril al análisis de procesos es hacer que lo practiquen a menudo, y muchos problemas de fin de capítulo están estructurados para permitir este tipo de práctica. Dentro de cada tema, la complejidad de los problemas aumenta de manera gradual, de modo tal que permite aplicar las técnicas básicas de resolución en el contexto de situaciones cada vez más realistas.

Por otra parte, en esta edición tratamos de incluir diversos problemas de respuesta abierta, encaminados a propiciar la comprensión de conceptos y el pensamiento creativo, los cuales se incluyen en los problemas al final del capítulo bajo el inciso "Ejercicios de creatividad". Instamos a los profesores a asignar problemas de respuesta abierta con regularidad y quizá incluir problemas similares en los exámenes tras proporcionar amplia práctica a través de las tareas. Los problemas pueden presentarse de diversas maneras: como puntos centrales en sesiones de lluvias de ideas en el salón de clases, como parte de las tareas normales o para obtener puntos adicionales, como proyectos individuales o de equipos ofreciendo alguna recompensa (p. ej., puntos adicionales en exámenes posteriores) a las soluciones que resulten más fecundas (cantidad de soluciones), flexibles (variedad de soluciones) y originales (soluciones novedosas o inteligentes). Más que constituir ejercicios de tipo algorítmico, estos problemas permiten ver las posibilidades y el estímulo intelectual que ofrece la ingeniería química. Transmitir esta percepción es, quizá, la tarea más importante que pueda lograrse en un curso introductorio de ingeniería química.

En el prefacio se señalan los aspectos motivacionales de los casos de estudio y la manera en que complementan el contenido formal del texto. Se obtienen beneficios adicionales cuando estas tareas se asignan a equipos, método que los autores usamos de manera regular en nuestras clases. Invariablemente observamos que los equipos inician su trabajo en un estado semianárquico, pero poco a poco logran integrarse conforme transcurren las semanas. Al finalizar el periodo, los alumnos han aprendido a dividirse las tareas de manera adecuada y aprenden unos de otros, porque saben que en el examen se les puede preguntar sobre cualquier aspecto del proyecto, no sólo sobre el que resolvieron personalmente. Por lo general, ésta es la parte del curso que los alumnos indican disfrutar más. También hemos observado que las juntas periódicas entre los equipos y el profesor para discutir los casos de estudio aportan beneficios educativos adicionales a todos los interesados.

RMF
RWR

Principios interactivos de los procesos químicos

El CD que acompaña a la presente edición contiene diversos recursos para estudiantes y profesores integrados bajo el título *Interactive Chemical Process Principles* (ICPP, Principios Interactivos de los Procesos Químicos). Algunos componentes de los ICPP son herramientas auxiliares de aprendizaje del curso de estequiometría, y otros son herramientas computacionales y de consulta, que sin duda serán de utilidad para el estudio de la ingeniería química. Una o más de estas herramientas pueden aplicarse de manera eficaz en casi cualquier ejemplo y problema del libro.

Esta sección incluye generalidades sobre los ICPP y algunas sugerencias sobre cómo emplearlos de manera eficaz para apoyar el texto. La presente descripción y el prefacio son las únicas partes del libro donde se mencionan. Si se hiciera referencia explícita al CD en todos los sitios en que es aplicable, habría sido necesario incluir referencias en casi todos los ejemplos y problemas al final de los capítulos.

Le recomendamos leer esta breve descripción y después explorar el CD. Si es estudiante, pronto se dará cuenta de cuándo es posible aplicarlo para resolver los problemas; si es profesor, podrá determinar cuándo es útil sugerir su uso en el salón de clases o para resolver las tareas.

Tutoriales para el aprendizaje

ICPP contiene seis tutoriales interactivos, diseñados para que el alumno trabaje con ellos después de estudiar determinados puntos del texto. Cada tutorial incluye descripciones del proceso y plantea preguntas para que el estudiante las responda y reciba la aprobación o una retroalimentación correctiva, para continuar luego con las preguntas adicionales. Además, incluye simulaciones de procesos, de modo que el alumno pueda anticipar cómo responderán los sistemas de proceso al modificar ciertas variables y después explorar de manera experimental los efectos de dichos cambios. La participación activa y la retroalimentación inmediata que se obtienen con estos ejercicios pueden reforzar el aprendizaje de manera significativa.

Una vez que el alumno sea capaz de resolver con éxito el tutorial de principio a fin, podrá confiar en que domina una porción significativa de los temas que abarca éste. En caso de que tenga problemas constantes en alguna parte del tutorial, podrá identificar las deficiencias en su comprensión del material del curso y solicitar ayuda al respecto.

Los tutoriales son los siguientes y pueden completarse en los puntos del curso que se indican:

1. Cálculos básicos de proceso y variables de proceso del sistema (final del capítulo 3).
2. Balance de materia en procesos no reactivos de unidades únicas (final de la sección 4.3).
3. Balance de materia en procesos reactivos de unidades múltiples (final del capítulo 4).
4. Balance de materia en sistemas multifásicos (final del capítulo 6).
5. Balance de materia y energía en procesos no reactivos (final del capítulo 8).
6. Balance de materia y energía en procesos reactivos (final del capítulo 9).

E-Z Solve

Es un programa poderoso y fácil de usar para resolver ecuaciones, diseñado y construido por Intellipro Inc., la compañía que produjo ICPP. Puede emplearse para obtener soluciones numéricas de conjuntos de ecuaciones algebraicas lineales y no lineales como los que aparecen en casi todos los

problemas al final de los capítulos 4 a 10. También permite resolver ecuaciones diferenciales normales de los tipos que se incluyen en el capítulo 11. El CD contiene algunos ejemplos de aplicaciones del E-Z Solve a problemas representativos de estequiometría. Este programa es muy conveniente cuando es necesario resolver tres o más ecuaciones algebraicas lineales simultáneas o cualquier cantidad de ecuaciones algebraicas no lineales y ecuaciones diferenciales ordinarias en el problema.

Enciclopedia visual del equipo de ingeniería química

La mayoría de los ejemplos y problemas en el libro hace referencia a partes de equipo que se utilizan de manera común en los procesos químicos, como reactores, cambiadores de calor, columnas de destilación, torres de absorción, cristalizadores, filtros y centrífugas. En algunos casos se incluyen explicaciones breves sobre estas piezas del equipo, y en otros sólo se menciona el nombre. El equipo que incluye la *Enciclopedia visual del equipo de ingeniería química* (*The Visual Encyclopedia of Chemical Engineering Equipment*), creada por la doctora Susan Montgomery, de la Universidad de Michigan, constituye una referencia que podrá consultarse siempre que se mencione algún equipo específico. Esta enciclopedia incluye fotografías, diagramas de corte, películas y animaciones, y explicaciones sobre la manera en que funcionan los diferentes elementos de equipo. Es muy útil consultarla para entender bien las descripciones de los procesos en este texto y mejorar su comprensión sobre la mayoría de las operaciones unitarias que encontrará como estudiante y como profesional de la ingeniería química.

Base de datos de propiedades físicas

Contiene información de fácil acceso sobre valores de peso molecular, gravedad específica, puntos de transición de fase, constantes críticas, entalpias y calores latentes de numerosas especies. Los valores que se encuentran en la base de datos pueden incorporarse fácilmente a los cálculos de proceso mediante el programa E-Z Solve.

Índice de estilos de aprendizaje

Los estudiantes aprenden de maneras distintas. Por ejemplo, algunos de ellos son concretos y prácticos y, por tanto, aprecian las ilustraciones, ejemplos y aplicaciones del material del curso y se sienten incómodos con las presentaciones abstractas de la matemática. Otros prefieren las abstracciones, y los cálculos y ejemplos repetitivos los aburren con facilidad. Algunos aprenden en forma visual y sacan más provecho de ilustraciones y diagramas que de palabras y fórmulas, mientras que otros se benefician más con las explicaciones verbales que con las representaciones visuales. La lista de diferencias es interminable.

El *estilo de aprendizaje* del estudiante es un conjunto de preferencias para asimilar y procesar la información. El **Índice de estilos de aprendizaje** (*Index of Learning Styles*, ILS) es un instrumento que permite a cada alumno evaluar sus preferencias respecto a su estilo de aprendizaje. Sugerimos que al comenzar a explorar el ICPP el alumno complete, primero que nada, el ILS para determinar su perfil de estilo de aprendizaje, y que después lea el material anexo que sugiere las estrategias de estudio que pueden resultarle más efectivas para el curso de estequiometría y otros estudios posteriores.

Nomenclatura

Las variables de la siguiente lista se expresan en unidades SI con fines ilustrativos, pero también pueden expresarse en cualquier tipo de unidad dimensionalmente consistente.

a, b, c, d	Constantes arbitrarias o coeficientes de una expresión polinomial para designar capacidad calorífica, como las que aparecen en el apéndice B.2.
C_p [kJ/(mol·K)], C_v [kJ/(mol·K)]	Capacidades caloríficas a presión constante y volumen constante, respectivamente.
E_k(kJ), $\dot{E}_k$(kJ/s)	Energía cinética, velocidad de transporte de la energía cinética en una corriente que fluye.
E_p(kJ), $\dot{E}_p$(kJ/s)	Energía potencial, velocidad de transporte de la energía potencial en una corriente que fluye.
g(m/s^2)	Constante de aceleración gravitacional, igual a 9.8066 m/s^2 o 32.174 ft/s^2 al nivel del mar.
H (kJ), $\dot{H}$(kJ/s), $\hat{H}$(kJ/mol)	Entalpia de un sistema (H), velocidad de transporte de la entalpia en una corriente de proceso ($\dot{H}$), entalpia específica ($\hat{H}$), todas ellas determinadas en relación con un estado de referencia específico.
m, M (kg), $\dot{m}$(kg/s)	Masa (m o M) o velocidad de flujo de masa ($\dot{m}$) de una corriente de proceso o de un componente de la corriente.
n (mol), $\dot{n}$(mol/s)	Número de moles (n) o velocidad de flujo molar ($\dot{n}$) de una corriente de proceso o de un componente de la corriente.
p_A (N/m^2)	Presión parcial de la especie A en una mezcla de especies gaseosas, $= y_A P$.
$p_A^*(T)$(N/m^2)	Presión de vapor de la especie A a la temperatura T
P (N/m^2)	Presión total del sistema. A menos que se indique de manera específica lo contrario, se supone que P es la presión absoluta y no la presión manométrica.
P_c(K)	Presión crítica. Los valores de esta propiedad se incluyen en la tabla B.1.
Q (kJ), $\dot{Q}$(kJ/s)	Calor total transferido hacia o desde un sistema (Q), velocidad de transferencia de calor al o por el sistema ($\dot{Q}$). Q se define como positivo cuando se transfiere calor al sistema.
R [kJ/(mol·K)]	Constante de los gases, que se expresa en diferentes unidades en la cara interna de la cubierta delantera del texto.

SCMH, SCLH, SCFH	Abreviaturas de metros cúbicos estándar por hora [m^3(PTE)/h], litros estándar por hora [L(TPE)/h], y pies cúbicos estándar por hora [ft^3(TPE)/h], respectivamente: velocidad de flujo volumétrico de una corriente de gas en caso de que la corriente se llevara de su temperatura y presión reales a la presión y temperatura estándar (0°C y 1 atm).
GE	Gravedad específica (también denominada peso específico) o relación entre la densidad de una especie y la densidad de una especie de referencia. Esta abreviatura siempre se emplea para líquidos y sólidos en el presente texto y por lo general se refiere a especies cuyas gravedades específicas se incluyen en la tabla B.1.
t(s)	Tiempo.
T(K)	Temperatura.
T_{mp}, T_{bp}, T_c (K)	Temperatura del punto de fusión, temperatura del punto de ebullición y temperatura crítica, respectivamente. Los valores de estas propiedades se incluyen en la tabla B.1.
U (KJ), $\dot{U}$(kJ/s), $\hat{U}$ (kJ/mol)	Energía interna de un sistema (U), velocidad de transporte de la energía interna por una corriente de proceso ($\dot{U}$), energía interna específica ($\hat{U}$), todas en relación con un estado de referencia dado.
V (m^3), $\dot{V}$, $\dot{v}$ (m^3/s), $\hat{V}$(m^3/mol)	Volumen (V) de un fluido o unidad de proceso, velocidad de flujo volumétrico ($\dot{V}$ o $\dot{v}$) de una corriente de proceso, volumen específico ($\hat{V}$) de un material de proceso.
W (kJ), $\dot{W}_s$(kJ/s)	Trabajo que se transfiere hacia o desde el sistema (W), velocidad de transferencia del trabajo de flecha hacia o desde un sistema de proceso continuo ($\dot{W}_s$). W se define como positivo (en este libro) cuando se transfiere trabajo del sistema a los alrededores.
x, y, z	Fracción másica o fracción molar de una especie en una mezcla. (Generalmente se emplean subíndices para identificar la especie.) En los sistemas líquido-vapor, x por lo general representa la fracción en el líquido y y la fracción en el vapor. z también puede representar el factor de compresibilidad de un gas.

Letras griegas

Δ	En sistemas intermitentes o por lotes (cerrados), ΔX representa la diferencia $X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$, donde X es cualquier propiedad del sistema. En sistemas continuos (abiertos), $\Delta \dot{X}$ denota la diferencia $\dot{X}_{\text{salida}} - \dot{X}_{\text{entrada}}$.
$\Delta \hat{H}_c$, $\Delta \hat{H}_f$ (kJ/mol)	Calores de combustión y de formación, respectivamente. Los valores de estas propiedades a 25°C y 1 atmósfera se incluyen en la tabla B.1.
$\Delta \hat{H}_m$, $\Delta \hat{H}_v$ (kJ/mol)	Calores de fusión y vaporización, respectivamente. Los valores de estas propiedades a los puntos de fusión y ebullición normales se incluyen en la tabla B.1.

ν_A	Coeficiente estequiométrico de la especie A en una reacción química, que se define como positivo para los productos y negativo para los reactivos. Para $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, $\nu_{N_2} = -1$, $\nu_{H_2} = -3$, $\nu_{NH_3} = 2$.
ξ(mol)	Grado de avance de la reacción. Cuando n_{A0}(mol) de la especie reactiva A están presentes al inicio en un reactor y transcurrido cierto tiempo hay n_A(mol), entonces el grado de avance de la reacción en ese tiempo es $\xi = (n_{A0} - n_A)/\nu_A$, donde ν_A es el coeficiente estequiométrico de A en la reacción (vea la definición anterior). El valor de ξ es el mismo sin importar el reactivo o producto que se elija como la especie A.
$\dot{\xi}$ (mol/s)	Grado de avance de la reacción para un proceso continuo en estado estacionario (régimen permanente). Si $\dot{n}_{A0}$(mol/s) de la especie reactiva A entra en el reactor y sale $\dot{n}_A$(mol/s), entonces el grado de avance de la reacción es $\dot{\xi} = (\dot{n}_{A0} - \dot{n}_A)/\nu_A$, donde ν_A es el coeficiente estequiométrico de A en la reacción. El valor de $\dot{\xi}$ es el mismo, sin importar qué reactivo o producto se elija como especie A.
ρ(kg/m^3)	Densidad.

Otros símbolos

(p. ej., $\dot{m}$)	Velocidad de flujo; por ejemplo, velocidad de flujo másico.
(p. ej., $\hat{U}$)	Propiedad específica; por ejemplo, energía interna específica.
( )	Los paréntesis se emplean para expresar dependencia funcional; por ejemplo, $p^*(T)$ representa una presión de vapor que depende de la temperatura. También se utilizan para encerrar las unidades de las variables; por ejemplo, m(g) denota una masa expresada en gramos. El propósito generalmente se deduce del contexto con facilidad.

Glosario de términos de los procesos químicos

Absorción Proceso en el cual una mezcla de gases entra en contacto con un solvente (disolvente) líquido y uno o varios componentes del gas se disuelven en dicho líquido. En una *columna de absorción* o *torre de absorción* (llamada también simplemente *absorbedor*), el solvente entra por la parte superior de la columna, fluye hacia abajo y emerge por la parte inferior; el gas entra por la parte inferior, fluye hacia arriba (entrando en contacto con el líquido) y sale por la parte superior.

Adiabático Término que se aplica a un proceso en el cual no hay transferencia de calor entre el sistema de proceso y sus alrededores.

Adsorción Proceso en el cual una mezcla gaseosa o líquida entra en contacto con un sólido (el *adsorbente*) y un componente de la mezcla (el *adsorbato*) se adhiere a la superficie del sólido.

Agotamiento (*Stripping*) Proceso en el cual un líquido que contiene un gas disuelto fluye descendiendo por una columna y un gas (gas de agotamiento) asciende por la misma columna en condiciones tales que el gas disuelto sale de la solución y el gas de agotamiento lo arrastra.

Barómetro Dispositivo para medir la presión atmosférica.

Bomba Dispositivo que se emplea para impulsar un líquido o lodo de un lugar a otro, por lo general a lo largo de una tubería.

Caldera Unidad de proceso constituida por una tubería que pasa a través de un horno de combustión. El *agua de alimentación de la caldera* se introduce a la tubería; el calor que se transfiere de los productos calientes de combustión a las paredes de la tubería transforma el agua de alimentación en vapor.

Calibración (de un instrumento para medir una variable de proceso) Procedimiento en el cual se utiliza un instrumento para medir varios valores independientemente conocidos de una variable de proceso, y se traza una *curva de calibración* usando los valores conocidos de la variable contra las lecturas correspondientes en el instrumento. Una vez calibrado el instrumento, las lecturas que se obtienen con él pueden convertirse en forma directa en valores equivalentes de la variable de proceso a partir de la curva de calibración.

Calor Energía que se transfiere entre un sistema y sus alrededores como consecuencia de una diferencia de temperatura. El calor siempre fluye de la temperatura más alta hacia la más baja.

Catalizador Sustancia que aumenta de manera significativa la velocidad de una reacción química, aunque no es reactivo ni producto de la misma.

Columna de lavado Columna de absorción diseñada para eliminar algún componente indeseable de una corriente de gas.

Compresor Dispositivo para aumentar la presión de un gas.

Condensación Proceso en el cual el gas de entrada se enfría, se comprime, o ambas cosas, lo cual provoca que uno o más de los componentes del mismo se licuen. Los gases no condensados y el *condensado* líquido salen del condensador como corrientes separadas.

Cristalización Proceso en el cual se enfría una solución líquida o se evapora un solvente hasta el punto en que se forman cristales sólidos de soluto. Los cristales del *lodo* (suspensión de sólidos en un líquido) que sale del cristalizador pueden separarse del líquido por filtración o en una centrífuga.

Decantador Dispositivo en el cual se separan por gravedad dos fases líquidas, o una fase líquida de una fase sólida.

Destilación Proceso en el cual una mezcla de dos o más especies se alimenta a una columna vertical, la cual contiene ya sea una serie de platos horizontales con espaciamiento vertical, o un empaque sólido a través del cual puede correr el fluido. Las mezclas líquidas de los componentes de la alimentación fluyen y bajan por la columna, y las mezclas de vapores fluyen y suben por ella. Al entrar en contacto las fases, el vapor se condensa parcialmente y el líquido se vaporiza también de manera parcial. El vapor que fluye hacia arriba se enriquece de manera progresiva con los componentes más volátiles de la alimentación, mientras que el líquido que fluye hacia abajo se enriquece con los compuestos menos volátiles. El vapor que sale por la parte superior de la columna se condensa: parte del condensado se saca como *destilado ligero* y el resto se recircula al reactor como *reflujo*, transformándose en la corriente líquida que fluye hacia el fondo de la columna. Parte del líquido que sale por abajo de la columna se vaporiza, y el vapor se recircula al reactor como *rehervido*, convirtiéndose en la corriente de vapor que sube por la columna, y el líquido residual sale como *destilado pesado*.

Destilado de cabeza (destilado ligero) Producto que sale por la parte superior de una columna de destilación. El destilado ligerc es relativamente rico en los componentes más volátiles de la alimentación a la columna.

Energía interna (*U*) Energía total de las moléculas individuales de un sistema (lo contrario de las energías cinética y potencial del sistema como un todo). *U* depende en gran medida de la temperatura, la fase y la estructura molecular, y poco de la presión (es independiente de la presión para los gases ideales). Es

imposible determinar su valor absoluto, de modo que siempre se expresa en relación con el estado de referencia, en el cual se define como cero.

Entalpia (kJ) Propiedad de un sistema que se define como $H = U + PV$, donde U = energía interna, P = presión absoluta y V = volumen del sistema.

Evaporación (vaporización) Proceso en el cual se evapora un líquido puro, una mezcla de líquidos o el solvente de una solución.

Extracción (extracción con líquido) Proceso en el cual una mezcla líquida de dos especies (el *soluto* y el *portador de la alimentación*) se pone en contacto en un mezclador con un tercer líquido (el *solvente*), el cual es inmiscible o casi inmiscible con el portador de la alimentación. Cuando los líquidos entran en contacto, se transfiere soluto del portador de la alimentación al solvente. A continuación, se permite que la mezcla combinada se divida en dos fases, las cuales se separan por gravedad en un decantador.

Factor de compresibilidad $z = PV/nRT$ para un gas. Si $z = 1$, entonces $PV = nRT$ (ecuación de estado de los gases ideales) y se dice que el gas tiene comportamiento ideal.

Filtración Proceso en el cual se hace pasar un *lodo* de partículas sólidas suspendidas en un líquido a través de un medio poroso. La mayor parte del líquido atraviesa el medio (p. ej., un filtro) y constituye el *filtrado*; los sólidos y parte del líquido atrapado son retenidos por el filtro y forman la torta de *filtración*. La filtración también se emplea para separar sólidos o líquidos de gases.

Gas de chimenea Vea Gas de combustión.

Gas de combustión Productos gaseosos que salen de un horno de combustión.

Grados de libertad Cuando se aplica a un proceso general, la diferencia entre el número de variables desconocidas del proceso y el número de ecuaciones que relacionan a dichas variables; el número de variables desconocidas cuyos valores es necesario especificar para poder calcular los valores restantes. Cuando se aplica a un sistema en equilibrio, el número de variables intensivas del sistema cuyos valores es necesario especificar antes de calcular los valores restantes. Los grados de libertad en la segunda acepción se determinan mediante la regla de las fases de Gibbs.

Intercambiador de calor Unidad de proceso a través de la cual corren dos corrientes fluidas a distintas temperaturas en los extremos de una barrera metálica. El vapor que se encuentra a temperatura más alta transfiere calor a través de la barrera hacia la otra corriente.

Membrana Película delgada, sólida o líquida, a través de la cual pueden pasar una o más especies de una corriente de proceso.

Porcentaje por volumen (% v/v) Para mezclas líquidas, el porcentaje del volumen total que ocupa un componente dado; para gases ideales, es igual al porcentaje molar. Para gases no ideales, el porcentaje por volumen carece de significado físico.

Precipitador Vea Decantador.

Presión crítica, P_c La presión más alta a la cual pueden coexistir las fases de vapor y líquida de una especie.

Presión de vapor Presión a la cual un líquido A puro puede coexistir con su vapor a una temperatura dada. En el presente texto, las presiones de vapor pueden determinarse a partir de las tablas de datos (p. ej., las tablas B.3 y B.5-B.7 para el agua), la ecuación de Antoine (tabla B.4) o el diagrama de Cox (figura 6.1-4).

Producto de fondos (destilado pesado) Producto que sale por la parte inferior de una columna de destilación. Los productos de fondos son ricos en los componentes menos volátiles de la alimentación de la columna.

Punto de burbuja (de una mezcla de líquidos a una presión dada) Temperatura a la cual aparece la primera burbuja de vapor cuando se calienta la mezcla.

Punto de ebullición (a una presión dada) Para especies puras, la temperatura a la cual el líquido y el vapor pueden coexistir en equilibrio a la presión dada. Cuando se aplica al calentamiento de una mezcla de líquidos expuestos a un gas a la presión dada, es la temperatura a la cual la mezcla inicia la ebullición.

Punto de rocío (de una mezcla de gases) Temperatura a la cual aparece la primera gotita de líquido cuando la mezcla se enfría a presión constante.

Secado Proceso en el cual se calienta un sólido húmedo o se pone en contacto con una corriente de gas caliente, lo cual provoca que se evapore parte o todo el líquido que humedece al sólido. El vapor y el gas que se desprenden de él emergen como una corriente de salida única, mientras que el sólido y el líquido residual restantes emergen como segunda corriente de salida.

Temperatura crítica, T_c Temperatura más alta a la cual pueden coexistir las fases de vapor y líquida de una especie. La temperatura y la presión críticas —llamadas en conjunto *constantes críticas*— de diversas especies se incluyen en la tabla B.1.

Trabajo Energía que se transfiere entre un sistema y sus alrededores como consecuencia del movimiento en contra de una fuerza restrictiva, de la electricidad o la radiación, o de cualquier otra fuerza impulsora, con excepción de una diferencia de temperatura.

Trabajo de flecha Todo el trabajo que se transfiere entre un sistema continuo y sus alrededores, con excepción del que se realiza por o sobre el fluido de proceso en la entrada y salida del sistema.

Vaporización ultrarrápida Proceso en el cual una alimentación líquida a alta presión se expone de repente a una presión más baja, la cual provoca cierto grado de vaporización. El vapor que se produce es rico en los componentes más volátiles de la alimentación y el líquido residual es rico en los componentes menos volátiles.

Contenido

Prefacio de la primera edición ix

Prefacio de la tercera edición xi

Unas palabras al profesor xiii

Principios interactivos de los procesos químicos xv

Nomenclatura xvii

Glosario de términos de los procesos químicos xxi

PARTE 1 ANÁLISIS DE LOS PROBLEMAS DE INGENIERÍA 1

Capítulo 1 La labor que desempeñan algunos ingenieros químicos 3

Capítulo 2 Introducción a los cálculos de ingeniería 7

2.0 Objetivos de aprendizaje 7
2.1 Unidades y dimensiones 8
2.2 Conversión de unidades 9
2.3 Sistemas de unidades 10
2.4 Fuerza y peso 12
2.5 Cálculos y estimados numéricos 13
2.6 Homogeneidad dimensional y cantidades adimensionales 20
2.7 Representación y análisis de los datos de proceso 22
2.8 Resumen 30
Problemas 31

Capítulo 3 Procesos y variables de procesos 43

3.0 Objetivos de aprendizaje 43
3.1 Masa y volumen 44
3.2 Velocidad de flujo 46
3.3 Composición química 48
3.4 Presión 55
3.5 Temperatura 61
3.6 Resumen 64
Problemas 66

PARTE 2 BALANCES DE MATERIA 81

Capítulo 4 **Fundamentos de los balances de materia 83**

4.0 Objetivos de aprendizaje 83
4.1 Clasificación de los procesos 84
4.2 Balances 85
4.3 Cálculos de balances de materia 89
4.4 Balances en procesos de unidades múltiples 104
4.5 Recirculación y derivación (*bypass*) 110
4.6 Estequiometría de las reacciones químicas 116
4.7 Balances de procesos reactivos 125
4.8 Reacciones de combustión 142
4.9 Algunas consideraciones adicionales sobre los procesos químicos 151
4.10 Resumen 153
Problemas 155

Capítulo 5 **Sistemas unifásicos 187**

5.0 Objetivos de aprendizaje 188
5.1 Densidades de líquidos y sólidos 189
5.2 Gases ideales 191
5.3 Ecuaciones de estado para gases no ideales 199
5.4 Ecuación de estado del factor de compresibilidad 206
5.5 Resumen 213
Problemas 214

Capítulo 6 **Sistemas multifásicos 237**

6.0 Objetivos de aprendizaje 239
6.1 Equilibrio de fases en un sistema de un solo componente 240
6.2 La regla de las fases de Gibbs 247
6.3 Sistemas gas-líquido: un componente condensable 249
6.4 Sistemas multicomponentes gas-líquido 255
6.5 Soluciones de sólidos en líquidos 264
6.6 Equilibrio entre dos fases líquidas 271
6.7 Adsorción en superficies sólidas 275
6.8 Resumen 278
Problemas 280

PARTE 3 BALANCES DE ENERGÍA 311

Capítulo 7 **Energía y balances de energía 313**

7.0 Objetivos de aprendizaje 314
7.1 Formas de energía: la primera ley de la termodinámica 315
7.2 Energías cinética y potencial 317
7.3 Balances de energía en sistemas cerrados 318

7.4 Balances de energía en sistemas abiertos en estado estacionario 320
7.5 Tablas de datos termodinámicos 325
7.6 Procedimientos para el balance de energía 329
7.7 Balances de energía mecánica 333
7.8 Resumen 337
Problemas 340

Capítulo 8 Balances en procesos no reactivos 357
8.0 Objetivos de aprendizaje 357
8.1 Elementos de los cálculos de balance de energía 358
8.2 Cambios de presión a temperatura constante 365
8.3 Cambios de temperatura 366
8.4 Operaciones con cambio de fase 377
8.5 Mezclas y soluciones 395
8.6 Resumen 406
Problemas 409

Capítulo 9 Balances en procesos reactivos 441
9.0 Objetivos de aprendizaje 442
9.1 Calores de reacción 443
9.2 Medición y cálculo de los calores de reacción: ley de Hess 446
9.3 Reacciones de formación y calores de formación 448
9.4 Calores de combustión 449
9.5 Balances de energía en procesos reactivos 451
9.6 Combustibles y combustión 465
9.7 Resumen 474
Problemas 476

Capítulo 10 Cálculo de balances con ayuda de la computadora 505
10.0 Objetivos de aprendizaje 505
10.1 Repaso del análisis de grados de libertad 505
10.2 Simulación modular secuencial 512
10.3 Simulación basada en ecuaciones 523
10.4 Paquetes comerciales para simulación de procesos 534
10.5 Consideraciones finales 534
Problemas 535

Capítulo 11 Balances de procesos transitorios 545
11.0 Objetivos de aprendizaje 545
11.1 La ecuación general de balance... de nuevo 546
11.2 Balances de materia 550
11.3 Balances de energía para procesos no reactivos de una sola fase 556
11.4 Balances transitorios simultáneos 562
11.5 Resumen 565
Problemas 566

PARTE 4 CASOS DE ESTUDIO 579

Capítulo 12 **Producción de cloruro de polivinilo clorado 581**
Química de la reacción de cloración del PVC 582
Descripción del proceso 583
Problemas 586

Capítulo 13 **Reformación por vapor del gas natural y síntesis subsecuente de metanol 593**
Descripción del proceso 594
Problemas 597

Capítulo 14 **Uso del lodo de piedra caliza en el lavado para separar el dióxido de azufre de los gases de combustión en plantas de energía 605**
Descripción del proceso 606
Problemas 608

Apéndice A **Técnicas computacionales 611**
A.1 El método de los mínimos cuadrados 611
A.2 Solución iterativa de ecuaciones algebraicas no lineales 614
A.3 Integración numérica 626

Apéndice B **Tablas de propiedades físicas 631**
B.1 Datos selectos de propiedades físicas 632
B.2 Capacidades caloríficas 639
B.3 Presión de vapor del agua 642
B.4 Constantes de la ecuación de Antoine 644
B.5 Propiedades del vapor saturado: tabla de temperaturas 646
B.6 Propiedades del vapor saturado: tabla de presiones 648
B.7 Propiedades del vapor sobrecalentado 654
B.8 Entalpias específicas de gases selectos: unidades SI 656
B.9 Entalpias específicas de gases selectos: unidades del Sistema Americano de Ingeniería 656
B.10 Capacidades caloríficas atómicas para la regla de Kopp 657
B.11 Calores integrales de solución y mezcla a 25°C 657

Respuestas a las autoevaluaciones 659

Respuestas a problemas seleccionados 669

Índice 673

Parte uno

Análisis de los problemas de ingeniería

Capítulo 1

La labor que desempeñan algunos ingenieros químicos

En el pasado mes de mayo, los estudiantes del último año de ingeniería química de cierta universidad importante presentaron su examen final, asistieron a la ceremonia de graduación, lanzaron sus togas y birretes al aire, disfrutaron la fiesta de fin de cursos, se despidieron unos de otros prometiendo con sinceridad mantenerse en contacto, y tomaron direcciones muy diversas, tanto geográficas como profesionales.

Dado que usted compró este libro, es probable que piense seguir los pasos de esos graduados, se preparará para convertirse en ingeniero químico y quizá pasará los próximos 40 años aplicando en su trabajo lo que aprendió en la escuela. No obstante, podemos afirmar con bastante seguridad que, lo mismo que la mayoría de las personas en su posición, tiene una idea limitada de lo que es la ingeniería química o de lo que hacen los ingenieros químicos. Por tanto, una manera lógica de comenzar este libro sería dar una definición de la ingeniería química.

Por desgracia, no hay una definición universal aceptada de lo que es la ingeniería química y casi cualquier trabajo especializado que pueda imaginar es realizado en alguna parte por personas con formación de ingenieros químicos. En consecuencia, dejaremos a un lado la idea de formular una definición simple y, en vez de ello, observaremos más de cerca lo que hicieron esos jóvenes justo después de su graduación o tras unas vacaciones bien merecidas. Analice los siguientes ejemplos y decida si alguno presenta el tipo de carrera que podría seguir y disfrutar.

- Cerca del 45% de los estudiantes entraron a trabajar en importantes empresas fabricantes de productos químicos y petroquímicos, de pulpa y papel, plásticos y de otros materiales, o bien en compañías textiles.
- Otro 35% entró a trabajar en agencias gubernamentales y compañías de diseño y consultoría (muchas de ellas especializadas en regulación ambiental y control de la contaminación), y en compañías de campos como la microelectrónica y biotecnología, las cuales, por tradición, no se asocian con la ingeniería química.
- Casi 10% de los graduados entró directamente a estudiar algún posgrado de ingeniería química. Los candidatos a la maestría realizarán estudios avanzados en áreas tradicionales de la ingeniería química (termodinámica, análisis y diseño de reactores químicos, dinámica de fluidos, transferencia de masa y calor, y diseño y control de procesos químicos). La mayoría se graduará (en unos dos años) y obtendrá empleo en el diseño de sistemas de proceso o en control y desarrollo de productos. Los candidatos al doctorado realizarán estudios avanzados y trabajarán en proyectos importantes de investigación, y en cuatro o cinco años se graduará la mayoría y se dedicará a la investigación y el desarrollo industrial o se unirá al personal académico de alguna universidad.
- El 10% restante de los egresados optó por realizar estudios de posgrado en áreas ajenas a la ingeniería química, como medicina, leyes y negocios.
- Varios graduados comenzaron a trabajar para compañías que fabricaban productos químicos especializados —fármacos, pinturas y tintes, cosméticos, etcétera—. En épocas anteriores, estas compañías contrataban químicos para que diseñaran y supervisaran sus procesos de producción, pero en las últimas décadas descubrieron que para seguir siendo competitivas debían prestar atención a cosas como la eficiencia del mezclado, la transferencia de calor, el control automático de la temperatura y el

nivel de líquidos, control estadístico de calidad y control de emisiones contaminantes. También se dieron cuenta de que los ingenieros químicos reciben capacitación y tienen conocimientos en estas áreas, mientras que los químicos no. A partir de entonces, estas industrias se transformaron en un mercado de trabajo cada vez más importante para los ingenieros químicos.

- Otros entraron a trabajar en compañías que fabrican circuitos semiconductores integrados. Un paso crítico en la producción, por ejemplo, de chips de computadora es recubrir pequeñas obleas de silicio con capas muy delgadas y uniformes de materiales semiconductores que contienen silicio. La técnica que se emplea en este proceso es el *depósito de vapores químicos*, en el cual se forma el material de recubrimiento a través de una reacción en fase gaseosa y después se deposita sobre la superficie de la oblea. Es probable que los jóvenes que elijan este campo deban identificar las reacciones que pueden emplearse para producir las películas deseadas, determinar las mejores condiciones para llevar a cabo las reacciones, diseñar los reactores y continuar mejorando su funcionamiento.
- Otros tomaron cursos optativos en bioquímica y microbiología y obtuvieron trabajo en compañías de biotecnología pequeñas, pero de rápida expansión. Un egresado se dedicó al diseño de procesos de producción farmacéutica que incluyen *enzimas inmovilizadas*, productos biológicos que permiten que determinadas reacciones se realicen con una rapidez mayor en varios órdenes de magnitud a la que alcanzarían en ausencia de las enzimas. Otros más se dedicaron a procesos de *ingeniería genética*, en los cuales se sintetiza y usa el DNA recombinante para producir valiosas proteínas y diversos compuestos medicinales y agrícolas que sería difícil obtener por otros métodos.
- Algunos entraron a compañías que fabrican *polímeros* (plásticos). Uno trabaja en el desarrollo de membranas para desalinizar el agua de mar (el agua dulce las atraviesa, pero retienen la sal) y para separar gases (permiten el paso del hidrógeno e impiden el de los hidrocarburos, o viceversa); otro desarrolla membranas que se emplearán en riñones artificiales de tubos huecos (en ellos, la sangre sale del cuerpo del paciente a través de tubos de paredes delgadas; los desechos metabólicos sanguíneos atraviesan las paredes del tubo, pero las proteínas y otras sustancias importantes para el organismo permanecen en la sangre; después, la sangre purificada se regresa al cuerpo).
- Cuatro de los egresados ingresaron a la escuela de medicina. (En Estados Unidos, los graduados en ingeniería química que toman diversas optativas de ciencias biológicas tienen amplias probabilidades de ser admitidos en la escuela de medicina.) Uno se inscribió en la escuela de leyes y tres se inscribieron en una maestría en Administración de Empresas y es probable que después de graduarse se dediquen a la administración en industrias relacionadas con el campo químico.
- Una de las egresadas se unió al Cuerpo de Paz por dos años para trabajar en África Occidental ayudando a las comunidades locales a desarrollar sistemas sanitarios para el desecho de desperdicios y enseñando ciencias e inglés en una escuela rural. Cuando regrese realizará su posdoctorado, se unirá al personal docente de ingeniería química, escribirá un libro sobre aplicaciones ambientales bien fundamentado en los principios de ingeniería química, ascenderá con rapidez entre las filas docentes hasta ser nombrada profesora titular, renunciará diez años después con el fin de postularse para un puesto en el Senado de Estados Unidos, será reelegida en dos ocasiones, y luego será directora de una fundación privada importante y con mucho éxito dedicada a mejorar la educación en comunidades con carencias económicas. Atribuirá sus éxitos profesionales a la capacidad para resolver problemas adquirida durante su formación como ingeniera química.
- En diversos momentos de su desarrollo profesional, algunos de los graduados trabajarán en laboratorios de química, bioquímica, biomedicina o ciencias de materiales, realizando ingeniería de investigación y desarrollo o control de calidad; en terminales de computación diseñando procesos y productos y sistemas de control en ubicaciones de campo, como gerentes de construcción y arranque de plantas manufactureras; en producción, supervisando y mejorando las operaciones, y resolviendo problemas; como agentes viajeros, llevando a cabo ventas y servicios técnicos; en oficinas ejecutivas realizando funciones administrativas; en dependencias gubernamentales responsables de la salud y la seguridad ambiental y ocupacional; en hospitales y clínicas, practicando medicina o ingeniería biomédica; en oficinas legales especializadas en patentes relacionadas con procesos químicos; y en salones de clase, preparando a las nuevas generaciones de estudiantes de ingeniería química.

Inclusive los egresados de ingeniería química que se dedican a los procesos tradicionales de manufactura química terminan llevando a cabo tareas muy amplias y diversas. A continuación daremos otro

ejemplo que ayudará al lector a considerar si los problemas descritos constituyen el tipo de retos que le agradaría enfrentar y resolver.

EJEMPLO 1

Un químico de la división de desarrollo e investigación de una compañía descubrió que al mezclar dos reactivos en determinada proporción y temperatura elevada, obtiene un producto de un valor mucho mayor que el de los reactivos. La compañía considera la fabricación del producto empleando un proceso basado en dicha reacción. Ahora el asunto se convierte en un problema de ingeniería o, de manera más precisa, en cientos de problemas de ingeniería.

1. ¿Qué tipo de reactor deben emplear? ¿Un tubo largo? ¿Un tanque grande? ¿Varios tanques pequeños? ¿Un tubo de ensayo gigantesco? ¿Qué tan grande? ¿De qué material? ¿Será necesario calentarlo? En caso afirmativo, ¿a qué temperatura y cuánto tiempo? ¿Con un calentador eléctrico en el interior del reactor o fuera de él? ¿Haciendo pasar un fluido caliente a través de un serpentín de calentamiento en el interior del reactor? ¿Calentando los reactivos antes de introducirlos al reactor? ¿Aportará la reacción su propio calor, de manera que sólo se requiera calentamiento en la etapa inicial? Si es así, ¿será posible que el reactor se salga de control y llegue a explotar? ¿Deben aplicarse medidas de control para evitar esto? ¿De qué tipo?
2. ¿Dónde se obtendrán los reactivos? ¿Será mejor comprarlos o fabricarlos? ¿En qué proporción se alimentarán al reactor?
3. ¿Convendrá vender como tal el efluente del reactor, mismo que contiene el producto y los reactivos no consumidos, o será mejor separar el producto de los reactivos y recircular estos últimos? Si es deseable una separación, ¿cómo podría llevarse a cabo? ¿Calentando la mezcla y retirando y condensando el vapor, el cual tendrá una mayor concentración de las sustancias más volátiles que la mezcla original? ¿Añadiendo otra sustancia que extraiga el producto y sea inmiscible con los reactivos, para después separar ambas fases en forma mecánica? Si todos los materiales del proceso son gases a la temperatura de reacción, ¿se podrá enfriar la mezcla a una temperatura a la cual se condense el producto pero no los reactivos, o viceversa? En caso de que sean líquidos, ¿se podrá enfriar la mezcla a una temperatura a la cual cristalice el producto? Si se elige alguna de estas alternativas, ¿qué tipo de equipo se requerirá? ¿De qué dimensiones? ¿Qué material será necesario? ¿Cuáles serán los requisitos de calentamiento o enfriamiento? ¿Se necesitan controles para mantener la operación del proceso dentro de límites bien definidos? ¿Qué tipo de controles? ¿Deberán ser manuales o automáticos?
4. ¿Cómo se desplazarán las corrientes de reactivos y productos y los equipos de calentamiento, enfriamiento y separación requeridos por el proceso, hasta y desde el reactor? ¿Quizá por gravedad, partiendo de un tanque de alimentación elevado? ¿Con bombas, sopladores, compresoras o bandas de transmisión? ¿De qué tipo? ¿Cuáles serán sus dimensiones? ¿Cuál el material de las tuberías?
5. ¿Se sabe lo suficiente con respecto al sistema de reacción como para responder a todas estas preguntas, o será necesario llevar a cabo estudios de laboratorio adicionales? ¿Qué tipo de estudios? ¿Podrán emplearse de manera directa los datos de laboratorio para diseñar la planta industrial, o será preciso construir primero una planta piloto más pequeña para probar el diseño? ¿Qué tan pequeña?
6. ¿Qué podría salir mal durante el proceso y qué se podría hacer si y cuando esto ocurriera?
7. ¿Genera productos de desecho el proceso? ¿En qué cantidades? ¿Son potencialmente dañinos si se liberan al medio sin tratar? En caso afirmativo, ¿qué daños provocarán? ¿Qué se debe hacer para reducir los riesgos de contaminación? ¿Dar tratamiento químico a los desechos? ¿Se podrán envasar los desechos sólidos y líquidos en contenedores, sellarlos y lanzarlos al mar? ¿Se podrán dispersar los gases en la atmósfera con una chimenea alta? ¿Será posible precipitar los sólidos de los gases de combustión por un método electrostático?
8. ¿Qué partes del proceso podrán automatizarse y cómo se hará la automatización?
9. ¿Cuánto costará todo esto? ¿A qué precio podrá venderse el producto, y a quién? ¿Qué utilidades dejará el proceso cada año? ¿Vale la pena llevarlo a cabo? Si es así, ¿dónde convendría construir la planta?
10. Una vez construida la planta, ¿qué procedimiento deberá seguirse para el arranque de la misma?

11. Transcurridos seis meses del arranque de la planta, ¿por qué el producto no es igual al que se obtenía en el laboratorio? ¿Es una falla del equipo, o se modificaron las condiciones en alguna parte entre el proceso de laboratorio y el industrial? ¿Cómo investigarlo? ¿Cómo se puede corregir el problema? ¿Será necesario detener la operación para hacer las modificaciones?

12. El hecho de que se hayan producido tres explosiones y cuatro incendios en un lapso de seis meses en el reactor, ¿es significativo o una serie de coincidencias? En cualquier caso, ¿cómo evitar que vuelva a ocurrir?

13. Diversas cosas salen mal en la operación de proceso, ¿por qué no se tuvieron en cuenta en la lista de posibles problemas? ¿Qué se puede hacer al respecto?

14. Cuando el proceso por fin comienza a funcionar a la perfección, se recibe la orden de modificar las especificaciones del producto, ¿cómo podrá hacerse esto sin rediseñar todo el proceso? ¿Por qué no se pensó en esto antes de construir la planta?

Evidentemente los diferentes trabajos y tareas descritos en este capítulo son demasiado diversos como para incluirlos en una misma categoría. Abarcan disciplinas como física, química, ciencias biológicas y ambientales, medicina, matemáticas aplicadas, estadística, ciencias de la computación, economía, ciencias de la administración y la información, investigación, diseño, construcción, ventas y servicio, supervisión de la producción y administración de negocios. Lo único que tienen en común es que los ingenieros químicos pueden realizarlas todas. Algunos de los conocimientos específicos necesarios para llevar a cabo estas tareas se adquirirán más adelante en el programa de estudios de ingeniería química, unos cuantos están contenidos en este libro, y la mayoría serán adquiridos después de la graduación. Sin embargo, se han desarrollado métodos fundamentales, independientes del problema específico bajo consideración, para determinar y atacar los problemas técnicos. Este libro describe algunas de estas técnicas y cuándo aplicarlas.

Capítulo 2

Introducción a los cálculos de ingeniería

El capítulo 1 esboza la gama de problemas que abarca la ingeniería química, tanto en las áreas tradicionales de procesos químicos como en campos relativamente nuevos, por ejemplo: ciencias e ingeniería del medio ambiente, bioingeniería y manufactura de semiconductores. Son evidentes las diferencias entre los sistemas que se mencionaron en ese capítulo: procesos de manufactura química, laboratorios de ingeniería genética, instalaciones para el control de la contaminación y otros. En este libro analizamos sus semejanzas.

Una de ellas es que todos los sistemas descritos se refieren a los **procesos** diseñados para transformar la materia prima en los productos deseados. Muchos de los problemas que surgen en relación con el diseño de nuevos procesos o el análisis de procesos ya existentes son de un tipo determinado: dadas las cantidades y las propiedades de la materia prima, calcule las cantidades y las propiedades de los productos o viceversa.

El objetivo del libro es presentar un método sistemático para resolver problemas de este tipo. Este capítulo describe las técnicas fundamentales para expresar los valores de las variables del sistema, y plantear y resolver las ecuaciones que relacionan a dichas variables. El capítulo 3 trata sobre las variables de interés especial para el análisis de procesos —temperaturas, presiones, composiciones químicas y proporciones o velocidades de flujo de las corrientes de proceso— y describe cómo se definen, calculan y, en algunos casos, cómo se miden. Las partes dos y tres del libro hablan sobre las leyes de conservación de la masa y la energía, las cuales relacionan las entradas y salidas de los sistemas de manufactura, las plantas de energía y el cuerpo humano. Las leyes de la naturaleza constituyen la estructura fundamental de todo diseño y análisis de procesos; del mismo modo, las técnicas que presentamos en este capítulo son básicas para la aplicación de dichas leyes.

2.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Transformar, mediante las tablas de factores de conversión, una cantidad expresada en un conjunto de unidades en su equivalente en otras unidades dimensionalmente consistentes. [Por ejemplo, convertir un flujo térmico de 235 $kJ(m^2 \cdot s)$ a su equivalente en $Btu/(ft^2 \cdot h)$.]
- Identificar las unidades que se emplean de manera común para expresar la masa y el peso en los sistemas SI, CGS y Unidades Americanas de Ingeniería. Calcular pesos a partir de masas dadas, en unidades naturales (p. ej., $kg \cdot m/s^2$ o $lb_m \cdot ft/s^2$), o en unidades definidas (N, lb_f).
- Identificar el número de cifras significativas en un valor dado, expresado en notación decimal o científica, e indicar la precisión con la cual se conoce un valor con base en sus cifras significativas. Determinar el número correcto de cifras significativas en el resultado de una serie de operaciones aritméticas (suma, resta, multiplicación y división).
- Validar la solución de un problema cuantitativo aplicando sustitución retrospectiva, estimando el orden de magnitud y probando si la respuesta es lógica.

- Calcular, dado un conjunto de valores medidos, la media, el rango, la varianza y la desviación estándar de la muestra. Explicar en sus propias palabras lo que significa cada una de las cantidades calculadas y por qué es importante.
- Explicar el concepto de homogeneidad dimensional de las ecuaciones. Dadas las unidades de algunos términos de una ecuación, emplear este concepto para asignar unidades a otros términos.
- Emplear, dados los datos tabulados para dos variables (x y y), una interpolación lineal entre dos datos puntuales para estimar el valor de una variable para un valor determinado de la otra variable. Elaborar una gráfica de y contra x, y usarla para ilustrar cómo y cuándo la interpolación lineal puede ocasionar errores significativos en los valores estimados.
- Derivar, dados dos puntos sobre una gráfica lineal de y contra x, la expresión para $y(x)$. Ajustar una línea recta por inspección visual de acuerdo con los datos tabulados para x y y.
- Indicar, dada una expresión de dos parámetros que relacione dos variables [p. ej., $y = a\ \text{sen}(2x) + b$ o $P = 1/(aQ^3 + b)$ y dos parámetros ajustables (a y b), qué variables sería necesario graficar en cada eje para obtener una línea recta. Dados los datos para x y y, generar una gráfica y estimar los parámetros a y b.
- Indicar, dada una ley de potencias o una expresión exponencial que incluya dos variables (p. ej., $y = ax^b$ o $k = ae^{b/T}$), qué variable habría que graficar en cada eje de coordenadas rectangulares, semilogarítimicas o logarítmicas para generar una línea recta. Determinar, dada una gráfica lineal que incluya dos variables en cualquiera de los tres tipos de ejes y dos puntos en la línea, la expresión que relaciona las dos variables y los valores de los dos parámetros.

2.1 UNIDADES Y DIMENSIONES

Una cantidad que se mide o se cuenta tiene un **valor numérico** (2.47) y una **unidad** (sin importar qué cosa sea esa cantidad 2.47). Es útil, en la mayoría de los cálculos de ingeniería —y es algo fundamental en muchos de ellos— escribir tanto el valor como la unidad de cada cantidad que aparezca en una ecuación:

$$2 \text{ metros}, \quad \tfrac{1}{3} \text{ segundo}, \quad 4.29 \text{ kilogramos}, \quad 5 \text{ anillos de oro}$$

Una **dimensión** es aquella propiedad que puede medirse, por ejemplo: longitud, tiempo, masa o temperatura; o calcularse multiplicando o dividiendo otras dimensiones, como longitud/tiempo (velocidad), longitud^3 (volumen) o masa/longitud^3 (densidad). Las unidades medibles (a diferencia de las unidades contables) son valores específicos de dimensiones definidas por convención, costumbre o ley, por ejemplo, como gramos para la masa, segundos para el tiempo, y centímetros o pies para la longitud.

Las unidades pueden tratarse como variables algebraicas al sumar, restar, multiplicar o dividir cantidades. *Los valores numéricos de dos cantidades pueden sumarse o restarse sólo si sus unidades son iguales.*

$$3 \text{ cm} - 1 \text{ cm} = 2 \text{ cm} \qquad (3x - x = 2x)$$

pero

$$3 \text{ cm} - 1 \text{ mm (o 1 s)} = ? \qquad (3x - y = ?)$$

Por otra parte, *los valores numéricos y sus unidades correspondientes siempre pueden combinarse al multiplicar o dividir.*

$$3\text{N} \times 4 \text{ m} = 12 \text{ N} \cdot \text{m}$$

$$\frac{5.0 \text{ km}}{2.0 \text{ h}} = 2.5 \text{ km/h}$$

$$7.0 \frac{\text{km}}{\text{h}} \times 4 \text{ h} = 28 \text{ km}$$

$$3 \text{ m} \times 4 \text{ m} = 12 \text{ m}^2$$

$$6\,\text{cm} \times 5\ \frac{\text{cm}}{\text{s}} = 30\ \text{cm}^2/\text{s}$$

$$\frac{6\text{g}}{2\text{g}} = 3 \quad \text{(3 es una cantidad } \textit{adimensional}\text{)}$$

$$\left(5.0\,\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right) \Big/ \left(0.20\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) = 25\,\text{m}^3/\text{s} \qquad \text{(Convénzase por sí mismo)}$$

2.2 CONVERSIÓN DE UNIDADES

Una cantidad medida puede expresarse en términos de cualquier unidad que tenga la dimensión adecuada. Por ejemplo, una velocidad dada puede expresarse en ft/s, millas/h, cm/año o cualquier relación de una unidad de longitud con una unidad de tiempo. Desde luego, el valor numérico de la velocidad dependerá de las unidades que se elijan.

La equivalencia entre dos expresiones de la misma cantidad puede definirse en términos de una proporción:

$$\frac{1\ \text{cm}}{10\ \text{mm}} \quad \text{(1 centímetro por 10 milímetros)} \tag{2.2-1}$$

$$\frac{10\ \text{mm}}{1\ \text{cm}} \quad \text{(10 milímetros por centímetro)} \tag{2.2-2}$$

$$\left[\frac{10\ \text{mm}}{1\ \text{cm}}\right]^2 = \frac{100\ \text{mm}^2}{1\ \text{cm}^2} \tag{2.2-3}$$

Las relaciones que tienen la forma de las ecuaciones 2.2-1, 2.2-2 y 2.2-3 se denominan **factores de conversión**.

Para convertir una cantidad expresada en términos de una unidad a su equivalente en términos de otra unidad, se multiplica la cantidad dada por el factor de conversión (unidad nueva/unidad anterior). Por ejemplo, para convertir 36 mg a su equivalente en gramos, se escribe

$$(36\ \text{mg}) \times \left(\frac{1\ \text{g}}{1000\ \text{mg}}\right) = 0.036\,\text{g} \tag{2.2-4}$$

(Observe cómo se cancelan las unidades anteriores y queda la unidad deseada.) Otra alternativa para escribir esta ecuación es usar una línea vertical en vez del símbolo de multiplicación:

$$\begin{array}{c|c} 36\ \text{mg} & 1\ \text{g} \\ \hline & 1000\ \text{mg} \end{array} = 0.036\ \text{g}$$

Escribir las unidades en los cálculos de este tipo constituye la mejor manera de evitar el error común de multiplicar cuando se desea dividir o viceversa. En el ejemplo dado, se sabe que el resultado es correcto porque los miligramos se cancelan y sólo quedan gramos del lado izquierdo, mientras que el resultado

$$\begin{array}{c|c} 36\ \text{mg} & 1000\ \text{mg} \\ \hline & 1\ \text{g} \end{array} = 36\,000\ \text{mg}^2/\text{g}$$

evidentemente es incorrecto. (De manera más precisa, no es aquéllo que se desea calcular.)

Cuando se tiene una cantidad con unidades compuestas [p. ej., millas/h, cal/(g·°C], y se desea transformarla a su equivalente en términos de otro conjunto de unidades, se plantea una **ecuación dimensional**: se escribe la cantidad dada y sus unidades a la izquierda, se escriben las unidades de los factores de conversión para cancelar las unidades anteriores y reemplazarlas con las deseadas, se anotan los valores de los factores de conversión, y se lleva a cabo la operación indicada para obtener el valor deseado. (Vea el ejemplo 2.2-1.)

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es un factor de conversión?
2. ¿Cuál es el factor de conversión para s/min (s = segundo)?
3. ¿Cuál es el factor de conversión para min^2/s^2? (Vea la ecuación 2.2-3).
4. ¿Cuál es el factor de conversión para m^3/cm^3?

EJEMPLO 2.2-1 ***Conversión de unidades***

SOLUCIÓN Convierta una aceleración de 1 cm/s^2 a su equivalente en $km/año^2$.

$$\frac{1\ \text{cm}}{\text{s}^2}\left|\frac{3600^2\ \text{s}^2}{1^2\ \text{h}^2}\right|\frac{24^2\ \text{h}^2}{1^2\ \text{día}^2}\left|\frac{365^2\ \text{día}^2}{1^2\ \text{año}^2}\right|\frac{1\ \text{m}}{10^2\ \text{cm}}\left|\frac{1\ \text{km}}{10^3\ \text{m}}\right.$$

$$= \frac{(3600 \times 24 \times 365)^2}{10^2 \times 10^3}\ \frac{\text{km}}{\text{año}^2} = \boxed{9.95 \times 10^9\ \text{km/año}^2}$$

Este ejemplo ilustra el principio de que, al elevar una cantidad (en particular, un factor de conversión) a una potencia, sus unidades también se elevan a la misma potencia. Por lo tanto, el factor de conversión para $h^2/día^2$ es el cuadrado del factor para h/día:

$$\left(\frac{24\ \text{h}}{1\ \text{día}}\right)^2 = 24^2\ \frac{\text{h}^2}{\text{día}^2}$$

2.3 SISTEMAS DE UNIDADES

Un sistema de unidades tiene los siguientes componentes:

1. **Unidades fundamentales** para masa, longitud, tiempo, temperatura, corriente eléctrica e intensidad luminosa.
2. **Unidades múltiplo,** que se definen como múltiplos o fracciones de las unidades fundamentales; por ejemplo, minutos, horas, milisegundos, que se definen en términos de la unidad fundamental: el segundo. Los múltiplos de las unidades se definen por conveniencia más que por necesidad: sencillamente, es más práctico hacer referencia a 3 años que a 94 608 000 s.
3. **Unidades derivadas,** que se obtienen de alguna de las siguientes maneras:
   (a) Multiplicando y dividiendo las unidades fundamentales o sus múltiplos (cm^2, ft/min, $kg{\cdot}m/s^2$, etcétera). Las unidades derivadas de este tipo se denominan **unidades compuestas**.
   (b) Como equivalentes definidos de unidades compuestas (p. ej., 1 erg $\equiv$ ($1 g{\cdot}cm/s^2$), 1 $lb_f \equiv 32.174\ lb_m{\cdot}ft/s^2$).

El "Système Internationale d'Unités", cuyas siglas son **SI**, ha ganado amplia aceptación en las comunidades científica y de ingeniería. Dos de las unidades SI fundamentales —el ampere para la corriente eléctrica y la candela para la intensidad luminosa— no se mencionarán en este libro. Una tercera, los kelvin para la temperatura, se analiza más adelante. Las otras son: el metro (m) para la longitud, el kilogramo (kg) para la masa, y el segundo (s) para el tiempo.

El SI emplea prefijos para indicar potencias de 10. Los prefijos más comunes y sus abreviaturas son mega (M) para 10^6 (1 megawatt = 1 MW = 10^6 watts), kilo (k) para 10^3, centi (c) para 10^{-2}, mili (m) para 10^{-3}, micro (μ) para 10^{-6} y nano (n) para 10^{-9}. Los factores de conversión entre, digamos, centímetros y metros son, por tanto, 10^{-2} m/cm y 10^2 cm/m. La tabla 2.3-1 resume las principales unidades SI y sus prefijos.

El **sistema CGS** es casi idéntico al SI; la principal diferencia es que en él se emplean gramos (g) y centímetros (cm), en lugar del kilogramo y el metro, como unidades fundamentales de masa y longitud. La tabla 2.3-1 muestra las principales unidades del sistema CGS.

Las unidades fundamentales del **sistema americano de ingeniería** son el pie (ft) para la longitud, la libra-masa (lb_m) para la masa y el segundo (s) para el tiempo. Este sistema plantea dos dificultades importantes: la primera son sus factores de conversión (p. ej., 1 ft/12 in), los cuales, a diferencia de aquellos de los sistemas métricos, no son múltiplos de 10; la segunda se refiere a la unidad de fuerza y se discute en la siguiente sección.

Los factores para convertir de un sistema de unidades a otro se pueden determinar a partir de las razones que aparecen en la tabla de la cara interna de la cubierta delantera de este libro. En las páginas 1-4 a 1-20 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*[1] encontrará una tabla más amplia de factores de conversión.

[1] R. H. Perry y D. W. Green, compiladores, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

Tabla 2.3-1 Unidades SI y CGS

Unidades fundamentales

Cantidad	Unidad	Símbolo
Longitud	metro (SI)	m
	centímetro (CGS)	cm
Masa	kilogramo (SI)	kg
	gramo (CGS)	g
Moles	gramo-mol	mol o g-mol
Tiempo	segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Corriente eléctrica	ampere	A
Intensidad luminosa	candela	cd

D. Múltiplos preferidos

tera (T) = 10^{12}	centi (c) = 10^{-2}
giga (G) = 10^{9}	mili (m) = 10^{-3}
mega (M) = 10^{6}	micro (μ) = 10^{-6}
kilo (k) = 10^{3}	nano (n) = 10^{-9}

Unidades derivadas

Cantidad	Unidad	Símbolo	Equivalente en términos de unidades fundamentales
Volumen	litro	L	0.001 m^3
			1000 cm^3
Fuerza	newton (SI)	N	1 $kg{\cdot}m/s^2$
	dina (CGS)		1 $g{\cdot}cm/s^2$
Presión	pascal (SI)	Pa	1 N/m^2
Energía, trabajo	joule (SI)	J	1 $N{\cdot}m$ = 1 $kg{\cdot}m^2/s^2$
	erg (CGS)		1 $dina{\cdot}cm$ = 1 $g{\cdot}cm^2/s^2$
	gramo-caloría	cal	4.184 J = 4.184 $kg{\cdot}m^2/s^2$
Potencia	watt	W	1 J/s = 1 $kg{\cdot}m^2/s^3$

AUTOEVALUACIÓN

1. Diga qué factores (valores numéricos y unidades) se requieren para convertir:
(a) metros a milímetros
(b) nanosegundos a segundos
(c) centímetros cuadrados a metros cuadrados
(d) pies cúbicos a metros cúbicos. (Use la tabla de factores de conversión de la cara interna de la cubierta delantera.)
(e) caballos de fuerza a unidades térmicas británicas (BTU) por segundo

2. ¿Cuál es la unidad derivada para la velocidad en el sistema SI? ¿La unidad para la velocidad en el sistema CGS? ¿Y en el sistema americano de ingeniería?

EJEMPLO 2.3-1 ***Conversiones entre sistemas de unidades***

Transforme 23 $lb_m{\cdot}ft/min^2$ a su equivalente en $kg{\cdot}cm/s^2$.

SOLUCIÓN Como hizo antes, escriba primero la ecuación dimensional, incluyendo las unidades de los factores de conversión (nuevos/anteriores) y luego los valores numéricos de estos factores. Después, realice las operaciones necesarias.

El resultado es:

$$\frac{23\ \text{lb}_m\cdot\text{ft}}{\text{min}^2}\left|\frac{0.453593\ \text{kg}}{1\ \text{lb}_m}\right|\frac{100\ \text{cm}}{3.281\ \text{ft}}\left|\frac{1^2\ \text{min}^2}{(60)^2\ \text{s}^2}\right. \quad \text{(Al cancelar las unidades queda kg·cm/s}^2\text{)}$$

$$= \frac{(23)\ (0.453593)\ (100)^2}{(3.281)\ (3600)}\ \frac{\text{kg}\cdot\text{cm}}{\text{s}^2} = \boxed{0.088\ \frac{\text{kg}\cdot\text{cm}}{\text{s}^2}}$$

2.4 FUERZA Y PESO

Según la segunda ley del movimiento de Newton, la fuerza es proporcional al producto de la masa por la aceleración (longitud/tiempo^2). Por tanto, las *unidades naturales de fuerza* son kg·m/s^2 (SI), g·cm/s^2 (CGS), y lb_m·ft/s^2 (sistema americano de ingeniería). Para evitar llevar estas unidades complejas en todos los cálculos que incluyan fuerzas, en cada sistema se han definido *unidades de fuerza derivadas*. En los sistemas métricos, las unidades de fuerza derivadas (el **newton** en el SI y la **dina** en el CGS) se definen para igualar a las unidades naturales:

$$1\ \text{newton (N)} = 1\cdot\text{kg m/s}^2 \quad \textbf{(2.4-1)}$$

$$1\ \text{dina} = 1\ \text{g}\cdot\text{cm/s}^2 \quad \textbf{(2.4-2)}$$

En el sistema americano de ingeniería, la unidad de fuerza derivada —llamada **libra-fuerza** (lb_f)— se define como el producto de una masa unitaria (1 lb_m) por la aceleración de la gravedad a nivel del mar y 45° de latitud, que es 32.174 ft/s^2:

$$1\ \text{lb}_f \equiv 32.174\ \text{lb}_m\cdot\text{ft/s}^2 \quad \textbf{(2.4-3)}$$

Las ecuaciones 2.4-1 a 2.4-3 definen los factores de conversión entre las unidades de fuerza naturales y las derivadas. Por ejemplo, la fuerza en newtons necesaria para acelerar una masa de 4.00 kg a una velocidad de 9.00 m/s^2 es

$$F = \frac{4.00\ \text{kg}}{}\left|\frac{9.00\ \text{m}}{\text{s}^2}\right|\frac{1\text{N}}{1\ \text{kg}\cdot\text{m/s}^2} = 36.0\ \text{N}$$

La fuerza en lb_f que se requiere para acelerar una masa de 4.00 lb_m a una velocidad de 9.00 ft/s^2 es

$$F = \frac{4.00\ \text{lb}_m}{}\left|\frac{9.00\ \text{ft}}{\text{s}^2}\right|\frac{1\ \text{lb}_f}{32.174\ \text{lb}_m\cdot\text{ft/s}^2} = 1.12\ \text{lb}_f$$

En la tabla de la cara interna de la cubierta delantera se incluyen los factores necesarios para hacer conversiones de una a otra unidad de fuerza. El símbolo g_c se usa en ocasiones para denotar el factor de conversión de unidades de fuerza naturales a derivadas; por ejemplo,

$$g_c = \frac{1\ \text{kg}\cdot\text{m/s}^2}{1\ \text{N}} = \frac{32.174\ \text{lb}_m\cdot\text{ft/s}^2}{1\ \text{lb}_f}$$

No emplearemos este símbolo en el texto, pero si llegara a encontrarlo en otra parte, debe recordar que es sólo un factor de conversión (el cual no debe confundirse con la aceleración de la gravedad, que por lo general se representa con la letra g).

El **peso** de un objeto es la fuerza que ejerce sobre éste la atracción gravitacional. Supongamos que un objeto de masa m se somete a una fuerza gravitacional W (por definición, W es el peso del objeto) y que, si este objeto se encontrara en caída libre, su aceleración sería g. La ecuación 2.4-4 relaciona el peso, la masa y la aceleración de caída libre del objeto:

$$W = mg \quad \textbf{(2.4-4)}$$

La aceleración de la gravedad (g) varía en relación directa con la masa del objeto atrayente (la Tierra, en la mayoría de los problemas que tendrá que resolver) y de manera inversa con el cuadrado de la distan-

cia entre el centro de masa del cuerpo atrayente y el del objeto atraído. A continuación se da el valor de g en cada uno de los sistemas de unidades a nivel del mar y a 45° de latitud.

$$\boxed{\begin{aligned} g &= 9.8066 \text{ m/s}^2 \\ &= 980.66 \text{ cm/s}^2 \\ &= 32.174 \text{ ft/s}^2 \end{aligned}} \qquad \textbf{(2.4-5)}$$

La aceleración de la gravedad no varía mucho con la posición sobre la superficie de la Tierra y (dentro de límites moderados) con la altitud y, en consecuencia, los valores de la ecuación 2.4-5 pueden emplearse en la mayoría de las conversiones entre masa y peso.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿A cuánto equivale una fuerza de 2 $\text{kg}\cdot\text{m/s}^2$ en newtons? ¿A cuánto equivale una fuerza de 2 $\text{lb}_\text{m}\cdot\text{ft/s}^2$ en lb_f?
2. Si la aceleración de la gravedad en un punto es $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ y un objeto se encuentra sobre el suelo en ese punto, ¿se encontrará acelerando a una velocidad de 9.8 m/s^2?
3. Suponga que un objeto pesa 9.8 N a nivel del mar. ¿Cuál es su masa? ¿Sería mayor, menor o igual su masa en la Luna? ¿Y su peso?
4. Suponga que un objeto pesa 2 lb_f a nivel del mar. ¿Qué masa tiene? ¿Sería mayor, menor o igual su masa en el centro de la Tierra? ¿Y su peso? (¡Cuidado!)

EJEMPLO 2.4-1 ***Peso y masa***

El agua tiene una densidad de 62.4 $\text{lb}_\text{m}/\text{ft}^3$. ¿Cuánto pesan 2.000 ft^3 de agua: (1) a nivel del mar y 45° de latitud, y (2) en Denver, Colorado, donde la altitud es 5374 ft y la aceleración gravitacional es 32.139 ft/s^2?

SOLUCIÓN La masa del agua es

$$M = \left(62.4 \frac{\text{lb}_\text{m}}{\text{ft}^3}\right)\left(2 \ \text{ft}^3\right) = 124.81 \ \text{lb}_\text{m}$$

El peso del agua es

$$W = \left(124.8 \ \text{lb}_\text{m}\right) g \left(\frac{\text{ft}}{\text{s}^2}\right)\left(\frac{1 \ \text{lb}_\text{f}}{32.174 \ \text{lb}_\text{m}\cdot\text{ft/s}^2}\right)$$

1. A nivel del mar $g = 32.174 \text{ ft/s}^2$, de modo que $W = 124.8 \text{ lb}_\text{f}$.
2. En Denver, $g = 32.139 \text{ ft/s}^2$ y $W = 124.7 \text{ lb}_\text{f}$.

Como ilustra este ejemplo, el error en que se incurre al suponer que $g = 32.174 \text{ ft/s}^2$ por lo general es bajo, siempre y cuando el objeto se encuentre sobre la superficie terrestre. En un satélite o en otro planeta la historia sería distinta.

2.5 CÁLCULOS Y ESTIMADOS NUMÉRICOS

2.5a Notación científica, cifras significativas y precisión

En los cálculos de proceso es común emplear números muy grandes y muy pequeños. Una manera conveniente de representar tales números es empleando la **notación científica**, en la cual el número se expresa como el producto de otro número (en general entre 0.1 a 10) por una potencia de 10. Son ejemplos:

$$123\ 000\ 000 = 1.23 \times 10^8 \ (\text{o } 0.123 \times 10^9)$$
$$0.000028 = 2.8 \times 10^{-5} \ (\text{o } 0.28 \times 10^{-4})$$

Las **cifras significativas** son los números a partir del primer dígito diferente de cero que se encuentran a la izquierda de: (a) el último dígito (cero o diferente de cero) de la derecha en caso de que haya un

punto decimal, o (b) el último dígito diferente de cero del número en caso de que no haya punto decimal. Por ejemplo,

2300 o 2.3×10^3 tiene dos cifras significativas.
2300. o 2.300×10^3 tiene cuatro cifras significativas.
2300.0 o 2.3000×10^3 tiene cinco cifras significativas.
23,040 o 2.304×10^4 tiene cuatro cifras significativas.
0.035 o 3.5×10^{-2} tiene dos cifras significativas.
0.03500 o 3.500×10^{-2} tiene cuatro cifras significativas.

(***Nota:*** al emplear la notación científica el número de cifras significativas se observa y comprende con facilidad.)

El número de cifras significativas en el valor adjudicado a una cantidad medida o calculada, da una indicación de la **precisión** con la cual se conoce dicha cantidad: entre más cifras significativas hay, más preciso es el valor. En general, al reportar el valor de una cantidad medida con tres cifras significativas, se indica que el valor de la tercera de estas cifras puede diferir hasta por media unidad. Así, si se reporta una masa de 8.3 g (con dos cifras significativas), la masa puede encontrarse entre los 8.25 y 8.35 g, mientras que si se da el valor como 8.300 g (con cuatro cifras significativas), la masa se encuentra entre los 8.2995 y 8.3005 g.

No obstante, observe que esta regla sólo se aplica para cantidades medidas o números que se calculan a partir de valores medidos. Cuando una cantidad se conoce con precisión —como un entero puro (2), o una cantidad que se contó en vez de medirse (16 naranjas)—, su valor contiene de manera implícita un número infinito de cifras significativas (5 vacas significa en realidad 5.0000... vacas).

Cuando se combinan dos o más cantidades por multiplicación o división, o por ambas operaciones, el número de cifras significativas en el resultado debe ser igual al número menor de cifras significativas de cualquiera de los multiplicandos o divisores. Si el resultado inicial de un cálculo viola esta regla, es necesario redondear el resultado para reducir el número de cifras significativas a su valor máximo permitido, aunque si se van a realizar varios cálculos en secuencia, es aconsejable mantener cifras significativas adicionales en las cantidades intermedias y efectuar el redondeo únicamente en el resultado final. Por ejemplo:

$$\underset{(3)}{(3.57)}\underset{(4)}{(4.286)} = \underset{(7)}{15.30102} \Rightarrow \underset{(3)}{15.3}$$

$$\underset{(2)}{(5.2 \times 10^{-4})}\underset{(4)}{(0.1635 \times 10^{7})}/\underset{(3)}{(2.67)} = \underset{(9)}{318.426966} \Rightarrow \underset{(2)}{3.2 \times 10^{2}} = \underset{(2)}{320}$$

(Las cantidades del renglón anterior que se encuentran entre paréntesis denotan el número de cifras significativas del número dado.) *Advertencia:* si calcula, digamos, 3×4 y su calculadora o computadora le da un resultado como 11.99999 y lo copia y entrega como respuesta, ¡sacará al profesor de sus casillas!

La regla para la suma y la resta se refiere a la posición de la última cifra significativa en la suma —es decir, a la ubicación de esta cifra en relación con el punto decimal—. La regla es la siguiente: *al sumar o restar dos o más números, es necesario comparar las posiciones de las últimas cifras significativas de cada número en relación con el punto decimal. De estas posiciones, la que se encuentre en el extremo izquierdo indica la posición de la última cifra significativa permisible en la suma o la resta.*

A continuación se incluyen varios ejemplos de esta regla, en los cuales la flecha (↓) denota la última cifra significativa de cada número.

$$\begin{array}{r} 15\overset{\downarrow}{3}0 \\ -\ 2.5\overset{\downarrow}{6} \\ \hline 15\underset{\uparrow}{2}7.44 \end{array} \Rightarrow 1530$$

$$\overset{\downarrow}{1.0000} + \overset{\downarrow}{0.036} + \overset{\downarrow}{0.22} = \overset{\downarrow}{1.2560} \Rightarrow 1.26$$

$$2.75 \times 10^6 + 3.400 \times 10^4 = (\overset{\downarrow}{2.75} + \overset{\downarrow}{0.03400}) \times 10^6$$

$$= \overset{\downarrow}{2.784000} \times 10^6 \Rightarrow 2.78 \times 10^6$$

Por último, una regla de la experiencia para redondear los números en los cuales el dígito que se va a retirar es un 5, es hacer que el último dígito del número redondeado sea par:

$$1.35 \Rightarrow 1.4$$
$$1.25 \Rightarrow 1.2$$

AUTOEVALUACIÓN

1. Exprese las siguientes cantidades en notación científica e indique cuántas cifras significativas tiene cada una.
   (a) 12,200 **(b)** 12,200.0 **(c)** 0.003040
2. Exprese las siguientes cantidades en forma decimal normal e indique cuántas cifras significativas tiene cada una.
   (a) 1.34×105 **(b)** 1.340×10^{-2} **(c)** 0.00420×10^{6}
3. ¿Cuántas cifras significativas tendría la solución de cada uno de los siguientes problemas? ¿Cuáles son las soluciones del inciso (c) y del inciso (d)?
   (a) $(5.74)(38.27)/(0.001250)$ **(c)** $1.000 + 10.2$
   (b) $(1.76 \times 10^{4})(0.12 \times 10^{-6})$ **(d)** 18.76^{-7}
4. Redondee cada uno de los siguientes números con tres cifras significativas:
   (a) 1465 **(b)** 13.35 **(c)** 1.765×10^{-7}
5. Cuando se da el valor de un número, las cifras significativas constituyen una indicación de la incertidumbre de dicho valor; por ejemplo, un valor de 2.7 indica que el número se encuentra entre 2.65 y 2.75. Diga dentro de qué rango se encuentra cada uno de los siguientes valores:
   (a) 4.3 **(d)** 2500
   (b) 4.30 **(e)** 2.500×10^{3}
   (c) 2.778×10^{-3}

2.5b Validación de resultados

Cualquier problema que resuelva, ya sea en este curso o en otros, o a lo largo de su carrera profesional, implica dos preguntas críticas: (1) ¿cómo obtener la solución? (2) Una vez obtenida, ¿cómo saber si es correcta? La mayor parte de este libro está dedicado a la primera pregunta —es decir, a los métodos para resolver problemas que surgen en el diseño y análisis de los procesos químicos—. Sin embargo, la segunda pregunta también es importante y pueden surgir problemas graves si no se plantea. Todo ingeniero con éxito tiene el hábito de formulársela al resolver problemas y desarrolla diversas estrategias para responderla.

Entre los métodos que se pueden emplear para validar la solución de un problema cuantitativo se encuentran la *sustitución retrospectiva,* la *estimación del orden de magnitud* y la *comprobación de una respuesta lógica*.

- La sustitución retrospectiva es directa: tras resolver un conjunto de ecuaciones, se sustituye la solución de nuevo en dichas ecuaciones para asegurarse de que funcione.
- La estimación del orden de magnitud significa obtener con facilidad una aproximación gruesa de la respuesta al problema y asegurarse de que la solución más exacta sea bastante cercana a ella.
- Comprobar si la respuesta es lógica significa verificar que la solución tenga sentido. Por ejemplo, si la velocidad calculada del flujo de agua en una tubería es más rápida que la velocidad de la luz, o si la temperatura calculada para un reactor químico es mayor que la temperatura interior del Sol, debe sospechar que cometió algún error.

El procedimiento para verificar un cálculo aritmético mediante la estimación del orden de magnitud es el siguiente:

1. Todas las cantidades numéricas se sustituyen con enteros simples usando potencias de 10 (notación científica) para los números muy grandes y muy pequeños.

$27.36 \rightarrow 20$ o 30 (el que facilite más las operaciones subsecuentes)
$63{,}472 \rightarrow 6 \times 10^{4}$
$0.002887 \rightarrow 3 \times 10^{-3}$

2. Realice los siguientes cálculos aritméticos a mano, y luego redondee las respuestas intermedias:

$$\frac{(36{,}720)(0.0624)}{0.000478} \approx \frac{(4\times10^4)(5\times10^{-2})}{5\times10^{-4}} = 4\times10^{(4-2+4)} = 4\times10^6$$

La solución correcta (obtenida con una calculadora) es 4.78×10^6. Si obtiene esta solución, como es de la misma magnitud que la estimación, puede tener la suficiente confianza en que no cometió un error grave en los cálculos.

3. Al sumar un número a otro mucho más pequeño, no incluya el segundo número en la aproximación.

$$\frac{1}{4.13+\cancel{0.04762}} \approx \frac{1}{4} = 0.25$$

La solución que da la calculadora es 0.239.

EJEMPLO 2.5-1 ***Estimación del orden de magnitud***

El cálculo de la velocidad de flujo volumétrico de una corriente de proceso condujo a la fórmula siguiente:

$$\dot{V} = \left[\frac{254}{(0.879)(62.4)} + \frac{13}{(0.866)(62.4)}\right] \times \frac{1}{(31.3145)(60)}$$

Estime $\dot{V}$ sin usar calculadora. (La solución exacta es 0.00230.)

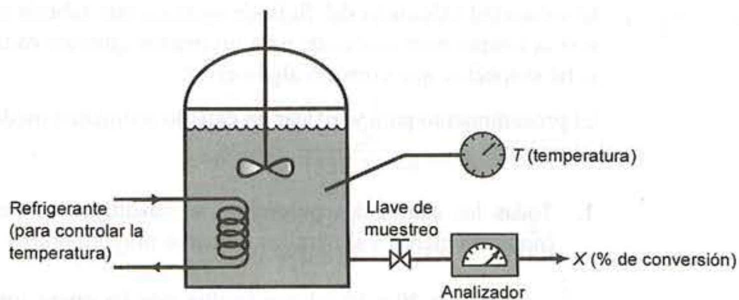
SOLUCIÓN

$$\dot{V} \approx \left[\frac{250}{50} + \frac{1\cancel{0}}{\cancel{6}0}\right] \times \frac{1}{(4\times10^1)(6\times10^1)} \approx \frac{5}{25\times10^2} \approx 0.2\times10^{-2} = 0.002$$

La tercera forma de verificar un resultado numérico —y quizá lo primero que debe hacer al obtener un resultado— es comprobar si la respuesta es razonable. Por ejemplo, calcular que un cilindro contiene 4.23×10^{32} kg de hidrógeno cuando sabe que la masa del Sol es de sólo 2×10^{30} kg, debe motivarle a repetir sus cálculos. También debe preocuparse si calcula que el volumen de un reactor es mayor que el de la Tierra (10^{21} m^3) o que la temperatura ambiente es lo bastante alta como para fundir el hierro (1535°C). Si se forma el hábito de preguntarse "¿Es lógica esta respuesta?" cada vez que obtenga la solución de un problema —tanto de ingeniería como de otros aspectos de su vida— se ahorrará muchas penas y dificultades.

2.5c Estimación de los valores medidos: media de la muestra

Suponga que se lleva a cabo una reacción química de la forma A → Productos, comenzando con A puro en el reactor y manteniendo la temperatura del reactor constante a 45°C. Transcurridos dos minutos se toma una muestra del reactor y se analiza para obtener X, el porcentaje de A en la alimentación que ha reaccionado.



En teoría, X debería tener un valor único; sin embargo, en un reactor real X es una *variable aleatoria*, y cambia de manera impredecible de una corrida a otra en las mismas condiciones experimentales. Los va-

lores de X obtenidos tras 10 corridas sucesivas podrían ser los siguientes:

Corrida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X(%)	67.1	73.1	69.6	67.4	71.0	68.2	69.4	68.2	68.7	70.2

¿Por qué no se obtiene el mismo valor de X en cada corrida? Hay varias razones:

- Es imposible reproducir las condiciones experimentales de manera exacta en los experimentos sucesivos. Un cambio de una corrida a otra, de apenas 0.1 grados, en la temperatura del reactor puede bastar para modificar el valor medido de X.
- Aunque las condiciones fueran idénticas en dos corridas, sería imposible obtener la muestra exactamente en el tiempo $t = 2.000...$ minutos ambas veces, y una diferencia de un segundo podría ocasionar una diferencia medible en X.
- Las variaciones en los procedimientos de muestreo y de análisis químico introducen, siempre, dispersión en los valores medidos.

En este punto se podrían formular dos preguntas sobre el sistema:

1. *¿Cuál es el valor verdadero de X?*

En teoría, debería haber un "valor verdadero" —es decir, el valor que mediríamos si fuera posible fijar la temperatura exactamente a 45.0000... grados, iniciar la reacción, mantener la temperatura y todas las demás variables experimentales que afectan a X perfectamente constantes, y después efectuar el muestreo y el análisis con precisión total y en el tiempo exacto $t = 2.0000...$ minutos. Sin embargo, en la práctica es imposible realizar todo esto. También se podría definir el verdadero valor de X como el valor que se obtendría al efectuar un número infinito de mediciones y promediar los resultados, pero tampoco hay una manera práctica para llevar esto a cabo. Lo más que se puede hacer es *estimar* el valor verdadero de X a partir de un número finito de valores medidos.

2. *¿Cómo se puede estimar el valor verdadero de X?*

La estimación más común es la *media de la muestra* (o *media aritmética*). Se reúnen N valores medidos de X ($X_1, X_2,..., X_N$) y después se calcula

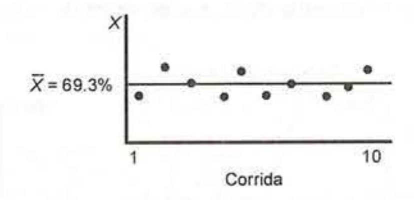
Media de la muestra:

$$\bar{X} = \frac{1}{N}(X_1 + X_2 + \cdots + X_N) = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} X_j \tag{2.5-1}$$

Para los datos, obtendríamos la siguiente estimación:

$$\bar{X} = \frac{1}{10}(67.1\% + 73.1\% + \cdots + 70.2\%) = 69.3\%$$

En forma gráfica, los datos y la media de la muestra tendrían la apariencia que se muestra a continuación. Los valores medidos se encuentran dispersos en torno a la media de la muestra, como es de esperar.



Entre más mediciones se hacen de una variable aleatoria, es mejor el valor estimado con base en la media de la muestra. Sin embargo, incluso con un gran número de mediciones la media de la muestra constituye, cuando mucho, una aproximación del valor verdadero y, de hecho, puede estar muy alejada de éste (p. ej., si los instrumentos o procedimientos que se utilizan para medir X no funcionan bien).

AUTOEVALUACIÓN Los índices semanales de producción de cierto producto farmacéutico en las últimas seis semanas fueron 37, 17, 39, 40, 40 y 40 lotes por semana.

1. Piense en las explicaciones posibles para la variación observada en el índice de producción semanal.
2. Si empleara como base la media de la muestra de los datos proporcionados, ¿qué valor pronosticaría para el siguiente índice de producción semanal?
3. Haga una mejor predicción y explique su razonamiento.

2.5d Varianza de la muestra de datos dispersos

Considere dos conjuntos de mediciones de una variable aleatoria, X—por ejemplo, el porcentaje de conversión en un mismo reactor por lotes medido por dos técnicas experimentales distintas—. En la figura 2.5-1 se muestran diagramas de dispersión de X contra el número de la corrida. La media de la muestra de cada conjunto es 70%, pero los valores medidos se dispersan en un rango mucho más estrecho para el primer conjunto (de 68% a 73%), que para el segundo (de 52% a 95%). En cada caso se determinaría que el verdadero valor de X para las condiciones experimentales dadas es la media de la muestra, 70%, pero es evidente que se tendría más confianza en la estimación para el conjunto (a) que para el conjunto (b).

Se utilizan tres cantidades —el *rango*, la *varianza* y la *desviación estándar de la muestra*— para expresar el grado en el cual están dispersos los valores de una variable aleatoria en torno a su valor medio. El *rango* es simplemente la diferencia entre los valores más alto y más bajo de X dentro del conjunto de datos:

Rango:
$$R = X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}} \tag{2.5-2}$$

En la primera gráfica de la figura 2.5-1 el rango de X es 5% (73% − 68%) y en la segunda gráfica es 43% (95% − 52%).

El rango es la medida más gruesa de la dispersión: incluye sólo dos de los valores medidos y no indica si la mayoría de los valores se agrupan cerca de la media o se dispersan ampliamente alrededor de la misma. La *varianza de la muestra* es una medida mucho mejor. Para definirla se determina la *desviación* de cada valor medido a partir de la media de la muestra, $X_j - \bar{X}$ $(j = 1, 2,...,N)$, y después se calcula:

Varianza de la muestra:
$$s_X^2 = \frac{1}{N-1}\left[\left(X_1 - \bar{X}\right)^2 + \left(X_2 - \bar{X}\right)^2 + \cdots + \left(X_N - \bar{X}\right)^2\right] \tag{2.5-3}$$

El grado de dispersión también puede expresarse en términos de la *desviación estándar de la muestra*; por definición, la raíz cuadrada de la varianza de la muestra es:

Desviación estándar de la muestra:
$$s_X = \sqrt{s_X^2} \tag{2.5-4}$$

Entre más se aleja la variable medida (X_j) de la media, ya sea en sentido positivo o negativo, mayor es el valor de $(X_j - \bar{X})^2$, y, por tanto, los valores de la varianza y de la desviación estándar de la muestra aumentan. Si se calculan estas cantidades para los conjuntos de datos de la figura 2.5-1, por ejemplo, se obtienen valores relativamente pequeños para el conjunto: (a) ($s_X^2 = 0.30$, $s_X = 0.55$) y valores grandes para el conjunto (b) ($s_X^2 = 50$, $s_X = 7.1$).

Para variables aleatorias típicas, casi dos terceras partes de los valores medidos caen dentro de una desviación estándar de la media; cerca de 95% caen dentro de dos desviaciones estándar; y aproximada-

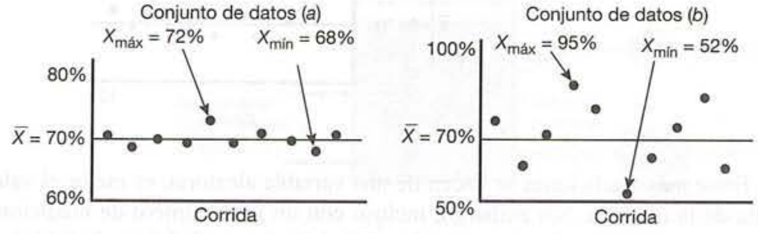


Figura 2.5-1 Gráficas de dispersión para dos conjuntos de datos con distintos niveles de dispersión.

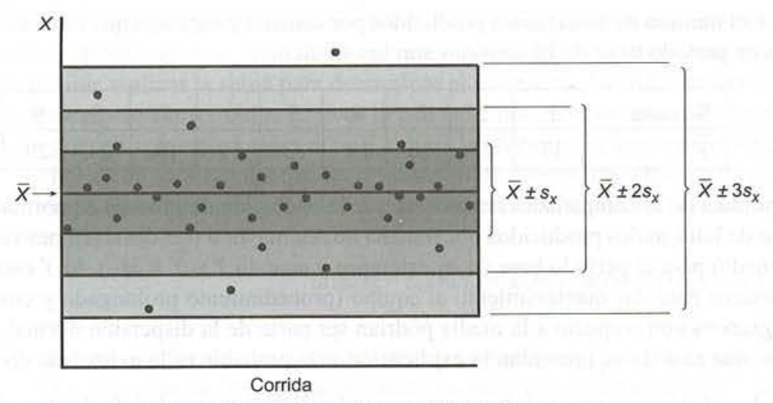


Figura 2.5-2 Dispersión de datos en torno a la media.

mente 99% caen dentro de tres desviaciones estándar.[2] La figura 2.5-2 es una ilustración gráfica de lo anterior. De los 37 valores medidos de X, 27 están dentro de una desviación estándar de la media, 33 dentro de dos desviaciones estándar y 36 dentro de tres desviaciones estándar.

Los valores de las variables medidas a menudo se reportan con límites de error, por ejemplo: $X = 48.2 \pm 0.6$. Esta igualdad implica que es probable que un solo valor medido de X se encuentre entre 47.6 y 48.8. El punto medio del rango ($X = 48.2$) casi siempre es el valor medio del conjunto de datos empleados para generar este resultado; no obstante, la importancia de los límites de error dados (± 0.6) no es evidente a menos que se proporcione más información. El intervalo entre 47.6 y 48.8 puede representar el rango del conjunto de datos ($X_{máx} - X_{mín}$) o ± 0.6 podría representar $\pm s_X$, $\pm 2s_X$, o $\pm 3s_X$. (Hay otras posibilidades, pero casi nunca ocurren.) Al reportar el valor de una variable de este modo, es necesario aclarar el significado de los límites de error.

AUTOEVALUACIÓN Se mide cinco veces la velocidad de flujo volumétrico de un fluido de proceso $\dot{V}$(cm³/s), y se obtienen los siguientes resultados:

Medida	1	2	3	4	5
$\dot{V}$ (cm³/s)	232	248	227	241	239

(a) Calcule la media ($\bar{\dot{V}}$), el rango, la varianza ($s_{\dot{V}}^2$), y la desviación estándar de la muestra ($s_{\dot{V}}$).

(b) Hay una elevada probabilidad (mayor de 90%) de que el valor medido de $\dot{V}$ caiga dentro de dos desviaciones estándar de la media. Reporte el valor de $\dot{V}$ en la forma $\dot{V} = a \pm b$, eligiendo los valores de a y b para definir este rango.

EJEMPLO 2.5-2 ***Control estadístico de calidad***

Se producen 500 lotes de un pigmento cada semana. Según el programa de control de calidad (CC) de la planta, cada lote se somete a una prueba precisa de análisis del color. Si el lote no pasa dicha prueba, es rechazado y se regresa para su reformulación.



[2] Los porcentajes exactos dependen de la manera en que estén distribuidos los valores medidos en torno a la media —por ejemplo, si siguen una distribución gaussiana o de otro tipo— y del número de puntos del conjunto de datos que se usen para calcular la media y la desviación estándar.

Sea Y el número de lotes malos producidos por semana y suponga que los resultados de la prueba de CC para un periodo base de 12 semanas son los siguientes:

Semana	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\overline{Y}$	17	27	18	18	23	19	18	21	20	19	21	18

La política de la compañía es considerar que la operación de proceso es normal siempre y cuando el número de lotes malos producidos por semana no sea mayor a tres desviaciones estándar por encima del valor medio para el periodo base (p. ej., siempre y cuando $Y \leq \overline{Y} + 3s_Y$). Si Y excede este valor, el proceso se detiene para dar mantenimiento al equipo (procedimiento prolongado y costoso). Estas desviaciones tan grandes con respecto a la media podrían ser parte de la dispersión normal del proceso, pero son tan raras, que cuando se presentan la explicación más probable es la existencia de algún problema.

1. ¿Cuántos lotes malos por semana indicarían la necesidad de detener el proceso?
2. ¿Cuál sería el valor limitante de Y si se emplearan dos desviaciones estándar en vez de tres como criterio de corte? ¿Cuál sería la ventaja y cuál la desventaja de emplear este criterio más estricto?

SOLUCIÓN

1. Aplicando las ecuaciones 2.5-1, 2.5-3 y 2.5-4, se calcula que la media, la varianza de la muestra y su desviación estándar respecto a Y durante el periodo base son

$$\overline{Y} = \frac{1}{12}\sum_{j=1}^{12}(17+27+\cdots+18) = 19.9 \text{ lotes / semana}$$

$$s_Y^2 = \frac{1}{11}[17-19.9)^2 + (27-19.9)^2 + \cdots + (18-19.9)^2] = 7.9 \text{ lotes / semana}^2$$

$$s_Y = \sqrt{7.9} = 2.8 \text{ lotes / semana}$$

El valor máximo permitido de Y es

$$\overline{Y} + 3s_Y = 19.9 + (3)(2.8) = \boxed{28.3}$$

Si se producen 29 o más lotes malos por semana, el proceso debe detenerse para proporcionar mantenimiento.

2. $\overline{Y} + 2s_Y = 19.9 + (2)(2.8) = \boxed{25.5}$. Si se aplicara este criterio bastarían 26 lotes malos en una semana para detener el proceso. La ventaja es que, si algo *hubiera* fallado dentro del proceso, el problema se corregiría más pronto y se fabricarían menos lotes malos a largo plazo. La desventaja es que podrían realizarse más paros costosos aunque no hubiese ningún problema y el mayor número de lotes malos nada más reflejara la dispersión normal del proceso.

2.6 HOMOGENEIDAD DIMENSIONAL Y CANTIDADES ADIMENSIONALES

Comenzamos la discusión de unidades y dimensiones diciendo que las cantidades pueden sumarse y restarse sólo cuando están expresadas en las mismas unidades. Si las unidades son iguales, se deduce que las dimensiones de cada término también lo son. Por ejemplo, si dos cantidades se pueden expresar en términos de gramos/segundo, ambas deben tener la dimensión (masa/tiempo). Esto sugiere la siguiente regla:

Toda ecuación válida debe ser dimensionalmente homogénea: es decir, todos los términos que se suman en ambos lados de la ecuación deben tener las mismas dimensiones.

Considere la ecuación

$$u(\text{m/s}) = u_0(\text{m/s}) + g(\text{m/s}^2)t(\text{s}) \qquad \textbf{(2.6-1)}$$

Esta ecuación es dimensionalmente homogénea, ya que todos los términos u, u_0 y gt tienen las mismas dimensiones (longitud/tiempo). Por otra parte, la ecuación $u = u_0 + g$ no es homogénea respecto a sus dimensiones (¿Por qué?) y, en consecuencia, no puede ser válida.

Las dimensiones de la ecuación 2.6-1 son homogéneas *y* consistentes, ya que cada término aditivo está expresado en m/s. Si se sustituyen en la ecuación los valores de u_0, g y t con las unidades indicadas, es posible realizar la suma para determinar el valor de u. Cuando una ecuación es dimensionalmente homogénea pero sus términos aditivos tienen unidades inconsistentes, los términos (y por tanto la ecuación) sólo pueden volverse consistentes al aplicar los factores de conversión adecuados.

Por ejemplo, suponga que en la ecuación de dimensiones homogéneas $u = u_0 + gt$ se desea expresar el tiempo (t) en minutos y las demás cantidades en las unidades indicadas arriba. La ecuación puede escribirse como:

$$\begin{aligned} u(\text{m/s}) &= u_0(\text{m/s}) + g(\text{m/s}^2)t(\text{min})\ (60\ \text{s/min}) \\ &= u_0 + 60gt \end{aligned}$$

Cada término aditivo tiene unidades de m/s (¡verifíquelo!), de modo que la ecuación es consistente.

Lo contrario de la regla mencionada no necesariamente es cierto —una ecuación puede ser homogénea en sus dimensiones e inválida—. Por ejemplo, si M es la masa de un objeto, entonces la ecuación $M = 2M$ es dimensionalmente homogénea, pero es evidente que también es incorrecta, excepto para un valor específico de M.

EJEMPLO 2.6-1 ***Homogeneidad dimensional***

Considere la ecuación

$$D(\text{ft}) = 3t(\text{s}) + 4$$

1. Si la ecuación es válida, ¿cuáles son las dimensiones de las constantes 3 y 4?
2. Si la ecuación es consistente en sus unidades, ¿cuáles son las unidades de 3 y 4?
3. Derive una ecuación para la distancia en metros en términos del tiempo en minutos.

SOLUCIÓN

1. Para que la ecuación sea válida sus dimensiones deben ser homogéneas, de modo que cada término debe tener la dimensión de longitud. Por tanto, la constante 3 debe tener la dimensión $\boxed{\text{longitud/ tiempo}}$ y la 4 debe tener la dimensión $\boxed{\text{longitud}}$.
2. Para que haya consistencia, las constantes deben ser $\boxed{3\ \text{ft/s}}$ y $\boxed{4\ \text{ft}}$.
3. Definiremos las nuevas variables $D'(\text{m})$ y $t'(\text{min})$. Las relaciones de equivalencia entre las variables antiguas y nuevas son

$$D(\text{ft}) = \frac{D'(\text{m})}{} \left| \frac{3.2808\ \text{ft}}{1\ \text{m}} \right. = 3.28D'$$

$$t(s) = \frac{t'(\text{min})}{} \left| \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}} \right. = 60t'$$

Sustituya estas expresiones en la ecuación dada

$$3.28D' = (3)(60t') + 4$$

y simplifique dividiendo entre 3.28

$$\boxed{D'(\text{m}) = 55t'(\text{min}) + 1.22}$$

Ejercicio: ¿cuáles son las unidades de 55 y 1.22?

El ejemplo 2.6-1 ilustra un procedimiento general para reescribir una ecuación en términos de nuevas variables que tengan las mismas dimensiones pero unidades distintas:

1. Defina nuevas variables (p. ej., añadiendo primas al nombre de las antiguas variables) que tengan las unidades deseadas.

2. Escriba expresiones para la antigua variable en términos de la nueva variable correspondiente.
3. Sustituya estas expresiones en la ecuación original y simplifíquela.

Una **cantidad adimensional** puede ser un número puro (2, 1.3, $\frac{5}{2}$), o una combinación multiplicativa de variables que carezca de dimensiones netas:

$$\frac{M(\text{g})}{M_0(\text{g})} \qquad \frac{D(\text{cm})u(\text{cm / s})\rho(\text{g / cm}^3)}{\mu[\text{g / (cm}\cdot\text{s)}]}$$

Una cantidad del tipo de M/M_0 o $Du\,\rho/\mu$ también se llama **grupo adimensional**.

Los exponentes (como el 2 en X^2), las funciones trascendentales (p. ej., log, exp $\equiv$ *e*, y sen), *y los argumentos de las funciones trascendentales (como la X en sen X) deben ser cantidades adimensionales.* Por ejemplo, 10^2 es algo totalmente comprensible, pero $10^{2\text{ ft}}$ no tiene sentido, como también log (20 s) o sen (3 dinas).

EJEMPLO 2.6-2 ***Homogeneidad dimensional y grupos adimensionales***

Una cantidad *k* depende de la temperatura *T* de la siguiente manera:

$$k\left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3\cdot\text{s}}\right) = 1.2\times10^5\ \exp\left(-\frac{20{,}000}{1.987T}\right)$$

Las unidades de la cantidad 20,000 son cal/mol, y *T* se encuentra en K (kelvin). ¿Cuáles son las unidades de 1.2 × 10^5 y 1.987?

SOLUCIÓN Como la ecuación debe ser consistente en sus unidades y exp es adimensional, 1.2 × 10^5 debe tener las mismas unidades que *k*, mol/(cm^3·s). Más aún, como el argumento de exp debe ser adimensional, se puede escribir

$$\frac{20{,}000\ \text{cal}}{\text{mol}}\left|\frac{1}{T(K)}\right|\frac{\text{mol}\cdot\text{K}}{1.987\ \text{cal}} \qquad \text{(Todas las unidades se cancelan)}$$

En consecuencia, las respuestas son

$$\boxed{1.2\times10^5\ \text{mol/(cm}^3\cdot\text{s)} \quad \text{y} \quad 1.987\ \text{cal/(mol}\cdot\text{K)}}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es una ecuación dimensionalmente homogénea? Una ecuación con dimensiones homogéneas, ¿es válida siempre? Si una ecuación es válida, ¿deben ser homogéneas sus dimensiones?
2. Si $y(\text{m/s}^2) = az(\text{m}^3)$, ¿cuáles son las unidades de *a*?
3. ¿Qué es un grupo adimensional? ¿Qué combinación multiplicativa de *r*(m), *s*(m/s^2) y *t*(s) constituiría un grupo adimensional?
4. Si $z(\text{lb}_f) = a$ sen (*Q*), ¿cuáles son las unidades de *a* y *Q*?

2.7 REPRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS DATOS DE PROCESO

En última instancia, la operación de cualquier proceso químico se basa en medir las variables del proceso —temperaturas, presiones, velocidades de flujo, concentraciones, etcétera—. En ocasiones es posible medir estas variables de manera directa, pero por lo general es necesario recurrir a técnicas indirectas.

Por ejemplo, suponga que se desea medir la concentración, *C*, de un soluto en una solución. Para ello, casi siempre se mide una cantidad *X* —como una conductividad térmica o eléctrica, una absorbancia luminosa o el volumen de titulación— que varía de manera conocida con *C*, y después se calcula *C* a partir del valor medido de *X*. La relación entre *C* y *X* se determina en un experimento de **calibración** por separado, en el cual se preparan soluciones de concentración conocida y se mide *X* para cada solución.

Considere un experimento de calibración en el cual se mide una variable *y* para diferentes valores de otra variable, *x*:

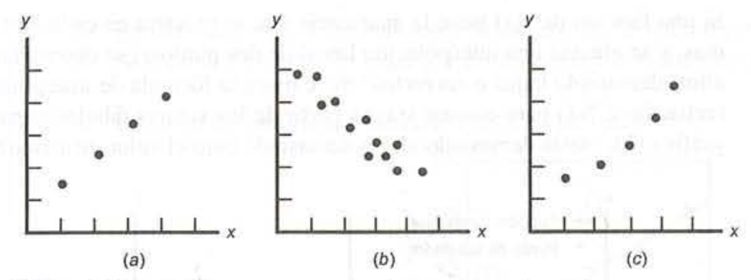


Figura 2.7-1 Gráficas representativas de datos experimentales.

x	1.0	2.0	3.0	4.0
y	0.3	0.7	1.2	1.8

En términos del primer párrafo, y podría ser la concentración de un reactivo o alguna otra variable del proceso, y x podría ser una cantidad fácil de medir (como la conductividad), cuyo valor se correlaciona con el de y. Nuestro objeto es emplear los datos de calibración para estimar el valor de y para un valor dado de x que se encuentre entre los puntos tabulados (**interpolación**), o fuera del rango de éstos (**extrapolación**).

Hay muchos métodos de interpolación y extrapolación de uso común, entre ellos: interpolación lineal de dos puntos, interpolación gráfica y ajuste de curvas. La elección más adecuada depende de la naturaleza de la relación entre x y y.

La figura 2.7-1 muestra varias gráficas ilustrativas de (x, y). Si la representación de un conjunto de datos tiene la apariencia de las gráficas (*a*) o (*b*) de esta figura, es probable que se pueda ajustar una línea recta a los datos y emplearla como base para la interpolación o extrapolación subsecuentes. Por otra parte, si es obvio que el trazo es una curva, como la gráfica (*c*), es posible dibujar la curva por inspección y emplearla como base de la interpolación, o trazar segmentos de recta uniendo pares sucesivos de puntos, o bien buscar una función no lineal $y(x)$ que se ajuste a los datos.

La técnica para dibujar una línea o una curva a través de los datos mediante inspección es autoexplicativa. Los demás métodos se repasan en la siguiente sección.

2.7a Interpolación lineal de dos puntos

La ecuación de la recta que pasa por (x_1, y_1) y (x_2, y_2) en la gráfica de y contra x es

$$\boxed{y = y_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}(y_2 - y_1)} \qquad \textbf{(2.7-1)}$$

(¿Puede demostrarlo?) Es posible emplear esta ecuación para estimar y para un valor de x entre x_1 y x_2; también se puede utilizar para calcular y para un valor de x fuera de este rango (es decir, extrapolar los datos), aunque el riesgo de inexactitud es mucho mayor.

Si los puntos de una tabla se encuentran relativamente cercanos, la interpolación lineal debe proporcionar una estimación exacta de y para cualquier valor de x y viceversa; por otra parte, si los puntos se encuentran muy separados, o si se van a extrapolar los datos, es conveniente emplear alguna de las técnicas para adaptación de curvas que se describen en la siguiente sección.

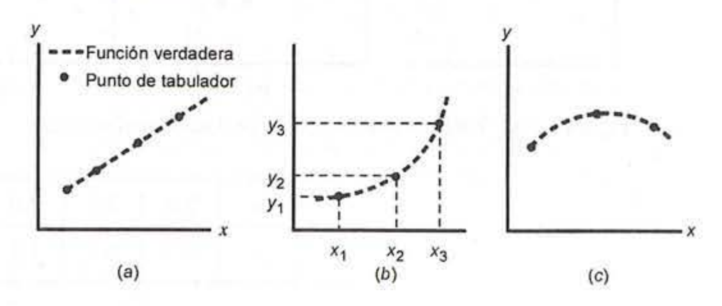
AUTOEVALUACIÓN

1. Se miden los valores de una variable (f) a diferentes tiempos (t):

f	1	4	8
t	1	2	3

Demuestre que si se emplea la interpolación lineal de dos puntos: (a) $f(t = 1.3) \approx 1.9$; (b) $t(f = 5) \approx 2.25$.

2. Si una función de $y(x)$ tiene la apariencia que se muestra en cada uno de los siguientes diagramas, y se efectúa una interpolación lineal de dos puntos, ¿se obtendrían valores de y demasiado altos, demasiado bajos o correctos? Si se usara la fórmula de interpolación lineal de dos puntos (ecuación 2.7-1) para estimar $y(x_3)$ a partir de los valores tabulados para (x_1, y_1) y (x_2, y_2) en la gráfica (b), ¿sería demasiado alto o demasiado bajo el valor estimado?



2.7b Ajuste a una línea recta

Una manera conveniente de indicar la manera en que una variable depende de otra es mediante una ecuación:

$$y = 3x + 4$$
$$y = 4.24(x - 3)^2 - 23$$
$$y = 1.3 \times 10^7 \text{ sen}, (2x)/(x^{1/2} + 58.4)$$

Si se tiene una expresión analítica para $y(x)$ como las anteriores, es posible calcular y para cualquier valor dado de x o determinar (con un poco más de esfuerzo) el valor de x para cualquier valor dado de y, o programar una computadora para que realice estos cálculos.

Suponga que se midieron los valores de la variable dependiente y para diversos valores de la variable independiente x, y que la gráfica de y contra x sobre ejes rectangulares da lo que parece ser una recta. La ecuación que podría emplear para representar la relación entre x y y es

$$y = ax + b \qquad \textbf{(2.7-2)}$$

Si los puntos presentan muy poca dispersión, como los de la figura 2.71a, es posible dibujar, mediante inspección, una recta que pase por ellos, y si (x_1, y_1) y (x_2, y_2) son dos puntos —los cuales pueden, o no, ser parte de los datos— sobre la recta, entonces

Pendiente:

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \qquad \textbf{(2.7-3)}$$

Intersección:

$$b \begin{cases} = y_1 - ax_1 \\ = y_2 - ax_2 \end{cases} \qquad \textbf{(2.7-4)}$$

Una vez que a se calcula mediante la ecuación 2.7-3 y se determina b con cualquiera de las ecuaciones 2.7-4, es conveniente comprobar el resultado verificando que la ecuación 2.7-2 se cumpla en el punto (x_1, y_1) o (x_2, y_2) que *no* se usó para calcular b.

EJEMPLO 2.7-1 ***Ajuste de los datos de calibración de un caudalímetro a una recta***

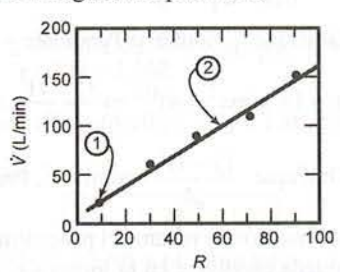
Se obtuvieron los datos siguientes para la calibración de un rotámetro (velocidad de flujo contra lectura del rotámetro):

Velocidad de flujo $\dot{V}$(L/min)	Lectura del rotámetro R
20.0	10
52.1	30
84.6	50
118.3	70
151.0	90

1. Dibuje una curva de calibración y determine una ecuación para $\dot{V}(R)$.
2. Calcule la velocidad de flujo que corresponde a la lectura de 36 en el rotámetro.

SOLUCIÓN

1. La curva de calibración tiene la siguiente apariencia:



La línea trazada por inspección visual a través de los datos cruza los puntos ($R_1 = 10$, $\dot{V}_1 = 20$) y ($R_2 = 60$, $\dot{V}_2 = 101$). Por tanto,

$$\dot{V} = aR + b \qquad \text{(Ya que todos los datos caen sobre la línea)}$$

$$a = \frac{\dot{V}_2 - \dot{V}_1}{R_2 - R_1} = \frac{101 - 120}{60 - 10} = 1.62 \qquad \text{(de la ecuación 2.7-3)}$$

$$b = \dot{V}_1 - aR_1 = 20 - (1.62)(10) = 3.8 \qquad \text{(de la ecuación 2.7-4)}$$

En consecuencia, el resultado es

$$\boxed{\dot{V} = 1.62R + 3.8}$$

Comprobación: En el punto ②,

$$aR_2 + b = (1.62)(60) + 3.8 = 101 = \dot{V}_2$$

2. $R = 36$, $\dot{V} = (1.62)(36) + 3.8 =$ $\boxed{62.1 \text{ L/min.}}$

2.7c Ajuste de datos no lineales

Durante una semana de estudio en una universidad importante, 423 investigadores efectuaron mediciones por separado y al graficar sus resultados observaron que sus datos puntuales no caían sobre los puntos de una recta; 416 de ellos encogieron los hombros y dijeron: "Están lo bastante cercanos a ella", y dibujaron una línea de todos modos; pero los otros siete prefirieron buscar una ecuación distinta de $y = ax + b$ para relacionar las variables.

Ajustar una ecuación no lineal (de cualquier tipo, excepto $y = ax + b$) a los datos por lo general es más difícil que ajustar una recta; sin embargo, para algunas ecuaciones no lineales aún puede aplicarse el ajuste de la línea recta si los datos se grafican de manera adecuada. Suponga, por ejemplo, que x y y se relacionan por la ecuación $y^2 = ax^3 + b$. Desde luego, la gráfica de los valores medidos de y contra los datos de x sería una curva; no obstante, la gráfica de y^2 contra x^3 sería una línea recta con pendiente a e intersección b. De modo más general, cuando dos cantidades cualesquiera están relacionadas por una ecuación de la forma

$$\text{(Cantidad 1)} = a\ \text{(Cantidad 2)} + b$$

entonces, al graficar la primera cantidad (y^2 en el ejemplo anterior) contra la segunda (x^3) en coordenadas rectangulares, se obtiene una línea recta con pendiente a e intersección b.

A continuación se dan varios ejemplos adicionales de gráficas que dan líneas rectas:

1. $y = ax^2 + b$. Gráfica de y contra x^2.
2. $y^2 = \frac{a}{x} + b$. Gráfica de y^2 contra $\frac{1}{x}$.
3. $\frac{1}{y} = a(x + 3) + b$. Gráfica de $\frac{1}{y}$ contra $(x + 3)$.
4. $\text{sen}\ y = a(x^2 - 4)$. Gráfica de sen y contra $(x^2 - 4)$. La línea que pasa por los datos debe cruzar por el origen. (¿Por qué?)

Aunque la ecuación original no sea de la forma adecuada para generar una gráfica lineal, en ocasiones es posible reordenarla para obtener una forma de este tipo:

5. $y = \dfrac{1}{C_1x - C_2} \Rightarrow \dfrac{1}{y} = C_1x - C_2$

   Grafique $\frac{1}{y}$ contra x. Pendiente $= C_1$, intersección $= -C_2$.

6. $y = 1 + x(mx^2 + n)^{1/2} \Rightarrow \dfrac{(y-1)^2}{x^2} = mx^2 + n$

   Grafique $\dfrac{(y-1)^2}{x^2}$ contra x^2. Pendiente $= m$, intersección $= n$.

A continuación se resume el procedimiento. Si se tienen (x, y) datos y se desea ajustarlos a una ecuación que pueda escribirse en la forma $f(x, y) = ag(x, y) + b$:

1. Calcule $f(x, y)$ y $g(x, y)$ para cada punto (x, y) tabulado, y grafique f contra g.
2. Si los puntos trazados caen sobre una recta, la ecuación se ajusta a los datos. Elija dos puntos sobre la línea —(g_1, f_1) y (g_2, f_2)— y calcule a y b como se describe en la sección anterior.

$$a = \frac{f_2 - f_1}{g_2 - g_1} \qquad b = f_1 - ag_1 \qquad \text{o bien,} \qquad b = f_2 - ag_2$$

EJEMPLO 2.7-2 ***Ajuste de datos no lineales a una recta***

Se mide la velocidad de flujo de la masa $\dot{m}$(g/s) como función de la temperatura T(°C).

T	10	20	40	80
$\dot{m}$	14.76	20.14	27.73	38.47

Hay motivos para creer que $\dot{m}$ varía linealmente con la raíz cuadrada de T:

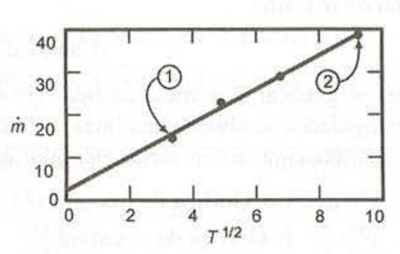
$$\dot{m} = aT^{1/2} + b$$

Use una gráfica lineal para verificar esta fórmula y determinar los valores de a y b.

SOLUCIÓN Si la fórmula es correcta, la gráfica de $\dot{m}$ contra $T^{1/2}$ sería lineal, con pendiente $= a$ e intersección $= b$. A continuación se agrega la fila de $T^{1/2}$ a la tabla de datos:

T	10	20	40	80
$T^{1/2}$	3.162	4.472	6.325	8.944
$\dot{m}$	14.76	20.14	27.73	38.47

y se grafica $\dot{m}$ contra $T^{1/2}$:



Como se obtiene una línea, se verifica la fórmula propuesta. Al trazar dicha línea a través de los datos puntuales, ésta pasa por el primer y el último puntos, de modo que los puntos pueden emplearse para calcular la pendiente y la intersección:

$$\dot{m} = aT^{1/2} + b$$
$$\Big\Downarrow \quad \begin{array}{l} (T_1^{1/2} = 3.162,\ \dot{m}_1 = 14.76) \\ (T_2^{1/2} = 8.944,\ \dot{m}_2 = 38.47) \end{array}$$

Pendiente: $a = \dfrac{\dot{m}_2 - \dot{m}_1}{T_2^{1/2} - T_1^{1/2}} = \dfrac{38.47 - 14.76}{8.944 - 3.162} = 4.10\ \text{g/(s}\cdot{}^\circ\text{C}^{1/2})$

Intersección: $b = \dot{m}_1 - aT_1^{1/2} = 14.76 - (4.10)(3.162) = 1.80\ \text{g/s}$

(verifique las unidades), de modo que

$$\boxed{\dot{m} = 4.10T^{1/2} + 1.80}$$

Comprobación: en el punto ②, $4.10T_2^{1/2} + 1.80 = (4.10)(8.944) + 1.80 = 38.47 = \dot{m}_2$.

Dos funciones no lineales que a menudo se encuentran en el análisis de proceso son la **función exponencial,** $y = ae^{bx}$ [o $y = a\exp(bx)$], donde $e \approx 2.7182818$, y la **ley de potencia,** $y = ax^b$. Antes de describir cómo se determinan los parámetros de estas funciones por ajuste a una línea recta, repasaremos algunos conceptos de álgebra.

El logaritmo natural (ln) es el inverso de la función exponencial:

$$P = e^Q \Leftrightarrow \ln P = Q \tag{2.7-5}$$

De ahí se deduce que

$$\ln[e^Q] = Q \quad \text{y} \quad e^{\ln P} = P \tag{2.7-6}$$

El logaritmo natural de un número puede calcularse a partir de su logaritmo decimal ($\log_{10}$ o simplemente log) mediante la relación

$$\ln x = 2.302585 \log_{10} x \tag{2.7-7}$$

Las reglas conocidas para obtener logaritmos de productos y potencias se aplican a los logaritmos naturales; si $y = ax$, entonces $\ln y = \ln a + \ln x$; y si $y = x^b$, entonces $\ln y = b \ln x$. Estas propiedades sugieren maneras de ajustar las leyes de las funciones exponenciales y de potencia a los datos (x, y):

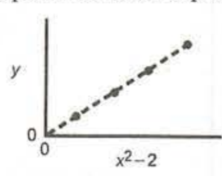
$$\left\{\begin{array}{l} y = a\exp(bx) \Rightarrow \ln y = \ln a + bx \\ \text{Gráfica de } \ln y \text{ contra } x\text{. Pendiente} = b\text{, intersección} = \ln a. \end{array}\right\} \tag{2.7-8}$$

$$\left\{\begin{array}{l} y = ax^b \Rightarrow \ln y = \ln a + b\ln x \\ \text{Gráfica de } \ln y \text{ contra } \ln x\text{. Pendiente} = b\text{, intersección} = \ln a. \end{array}\right\} \tag{2.7-9}$$

Una vez que se determina que $\ln a$ es la intersección de cualquiera de estas gráficas, se puede calcular a a partir de la ecuación 2.7-6 como $\exp(\ln a)$; por ejemplo, si $\ln a = 3.00$, entonces $a = \exp(3.00) = 20.1$

AUTOEVALUACIÓN

1. La siguiente gráfica se generó a partir de datos experimentales (x, y):



¿Qué ecuación emplearía para relacionar x y y?

2. ¿Cómo graficaría los datos (x, y) para obtener una recta, y cómo determinaría a y b para cada una de las siguientes funciones?

(a) $y = a\sqrt{x} + b$

Solución: Graficando y contra $\sqrt{x}$; sea $(\sqrt{x_1}, y_1)$ y $(\sqrt{x_2}, y_2)$ los dos puntos sobre la línea; calcule $a = (y_2 - y_1)/(\sqrt{x_2} - \sqrt{x_1})$, $b = y_1 - a\sqrt{x_1}$.

(b) $1/y = a(x-3)^2 + b$ (e) $y = ae^{bx}$
(c) $y = (ax^2 - b)^{1/3}$ (f) $y = ax^b$
(d) $\text{sen}\,(y) = x(ax+b)^{-2}$

2.7d Coordenadas logarítmicas

Supongamos que se desea ajustar una función exponencial $y = a \exp(bx)$ a datos (x, y) obtenidos por medición. Se cuenta con muchos datos puntuales, calcular el logaritmo de cada valor y (necesario para graficar $\ln y$ contra x) probablemente requeriría más tiempo que el procedimiento de ajuste en sí mismo. Sin embargo, suponga que se dibuja una escala adicional paralela al eje $\ln y$, sobre la cual se indican los valores de y adyacentes a los valores correspondientes de $\ln y$ sobre la primera escala. (Vea la figura 2.7-2.) Ahora, en vez de tener que calcular $\ln y$ para cada valor tabulado de y con el fin de ubicar los datos puntuales sobre la gráfica, es posible obtener los valores de y en la segunda escala y ubicar los puntos directamente. Si se dibujara el mismo tipo de escala (llamada **escala logarítmica**) en forma paralela al otro eje, también se podrían graficar los valores de $\ln x$ sin tener que calcularlos a partir de los datos tabulados de x. Una gráfica con escalas logarítmicas en ambos ejes se denomina **gráfica logarítmica**, y si tiene un eje logarítmico y otro rectangular (de intervalos iguales) se denomina **gráfica semilogarítmica**. El *papel logarítmico* para hacer trazos tiene escalas logarítmicas en ambos ejes, y el *papel semilogarítmico* tiene un eje logarítmico y otro rectangular. La mayoría de los paquetes para graficar por computadora permiten elegir escalas logarítmicas o semilogarítmicas como alternativa de las escalas rectangulares.

Al graficar los valores de una variable y sobre una escala logarítmica, en realidad se grafica el logaritmo de y sobre una escala rectangular. Supongamos, por ejemplo, que y y x se relacionan por la ecuación $y = a \exp(bx)(\ln y = \ln a + bx)$. Para determinar a y b es posible graficar y contra x en una gráfica semilogarítmica, eligiendo dos puntos (x_1, y_1) y (x_2, y_2) sobre la línea resultante, pero también se puede graficar $\ln y$ contra x sobre ejes rectangulares y dibujar la línea a través de los dos puntos correspondientes $(x_1, \ln y_1)$ y $(x_2, \ln y_2)$. En ambos casos, b y a se obtienen como

$$b = \frac{\ln y_2 - \ln y_1}{x_2 - x_1} = \frac{\ln(y_2/y_1)}{x_2 - x_1}$$

$$\ln a = \ln y_1 - bx_1$$

$$\text{o} \qquad \Rightarrow [a = \exp(\ln a)]$$

$$\ln a = \ln y_2 - bx_2$$

En resumen,

1. Si los datos de y contra x forman una recta en una gráfica semilogarítmica, entonces $\ln y$ contra x sería lineal en una gráfica rectangular, y los datos pueden, en consecuencia, correlacionarse mediante una función exponencial $y = a \exp(bx)$. (Vea la ecuación 2.7-8.)

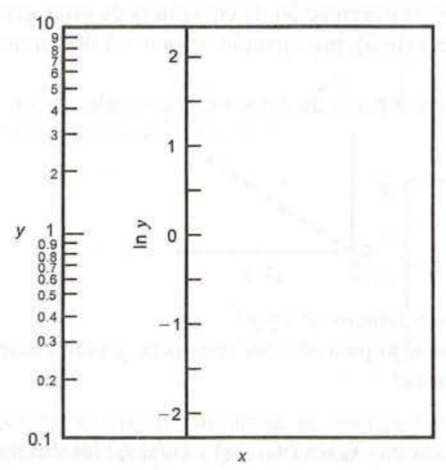


Figura 2.7-2 Construcción de una escala logarítmica.

2. Si los datos de y contra x forman una línea en una gráfica logarítmica, entonces $\ln y$ contra $\ln x$ sería lineal en una gráfica rectangular y, por tanto, los datos pueden correlacionarse mediante la ley de potencias $y = ax^b$. (Vea la ecuación 2.7-9.)
3. Si al graficar valores de una variable z sobre un eje logarítmico se obtiene una línea recta que pasa por dos puntos con los valores de coordenadas z_1 y z_2, reemplace $z_2 - z_1$ por $\ln(z_2/z_1) = (\ln z_2 - \ln z_1)$ en la fórmula de la pendiente.
4. *Si grafica los valores de* ln *z en una escala logarítmica, no espere obtener nada de utilidad.*

EJEMPLO 2.7-3 ***Ajuste de curvas en gráficas logarítmicas y semilogarítmicas***

La gráfica de F contra t produce una línea que pasa por los puntos ($t_1 = 15$, $F_1 = 0.298$) y ($t_2 = 30$, $F_2 = 0.0527$) en: (1) una gráfica semilogarítmica, y (2) una gráfica logarítmica. Calcule, para cada caso, la ecuación que relaciona a F y t.

SOLUCIÓN

1. ***Gráfica semilogarítmica***

$$\ln F = bt + \ln a \qquad \text{(pues la gráfica forma una línea)}$$

$$\Downarrow$$

$$F = ae^{bt}$$

$$b = \frac{\ln(F_2 / F_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\ln(0.0527 / 0.298)}{(30 - 15)} = -0.1155$$

$$\ln a = \ln F_1 - bt_1 = \ln(0.298) + (0.1155)(15) = 0.5218$$

$$\Downarrow$$

$$a = \exp(0.5218) = 1.685$$

o bien,

$$\boxed{F = 1.685 \exp(-0.1155t)}$$

Comprobación: $F(t_2) = 1.685 \exp(-0.1155 \times 30) = 0.0527$.

2. ***Gráfica logarítmica***

$$\ln F = b \ln t + \ln a \qquad \text{(pues la gráfica forma una línea)}$$

$$\Downarrow$$

$$F = at^b$$

$$b = \frac{\ln(F_2 / F_1)}{\ln(t_2 - t_1)} = \frac{\ln(0.0527 / 0.298)}{\ln(30 / 15)} = -2.50$$

$$\ln a = \ln F_1 - b \ln t_1 = \ln(0.298) + 2.5 \ln(15) = 5.559$$

$$\Downarrow$$

$$a = \exp(5.559) = 260$$

o bien,

$$\boxed{F = 260t^{-2.5}}$$

Comprobación: $F(t_2) = 260(30)^{-2.5} = 0.0527$.

AUTOEVALUACIÓN

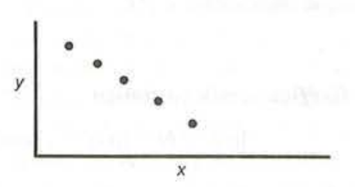
1. Las siguientes gráficas dan líneas rectas. ¿Qué ecuaciones relacionan a las variables?
   (a) P contra t en coordenadas rectangulares.
   (b) P (eje logarítmico) contra t en una gráfica semilogarítmica.

(c) P contra t en una gráfica logarítmica.
(d) $y^2 - 3$ (eje logarítmico) contra $1/x^2$ en una gráfica semilogarítmica. (Exprese la respuesta como una función exponencial.)
(e) $1/F$ contra $t^2 - 4$ sobre una gráfica logarítmica. (Exprese la respuesta como ley de potencias.)

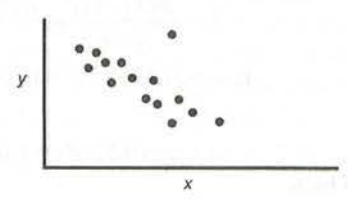
2. En las siguientes relaciones, diga las variables que graficaría una contra otra y el tipo de ejes que usaría para obtener una línea recta (considerando que a y b son constantes).
(a) $P = a \exp(bt)$ (c) $P^2 = \exp(at^3 + b)$
(b) $P = at^b$ (d) $1/P = a(t - 4)^{-b}$

2.7e Ajuste de una línea a datos dispersos

Es muy fácil adaptar una línea a datos como los siguientes:



Sin embargo, como la realidad es muy distinta, es mucho más probable que los datos tengan la siguiente apariencia:



Cuando los datos dan puntos tan dispersos como éstos, es posible dibujar muchas líneas diferentes que, en apariencia, se adaptan muy bien a los puntos (o muy mal, dependiendo del punto de vista de lector). Lo importante es decidir cuál usará.

Hay un sinnúmero de técnicas estadísticas para ajustar una función a un conjunto de datos dispersos. La aplicación de la más común —la *regresión lineal* o el *método de los mínimos cuadrados*— para ajustar una línea recta a una serie de datos puntuales y contra x, se describe e ilustra en el Apéndice A.1, y es necesario aplicar dicha técnica para resolver los problemas 2.39 a 2.42 que se encuentran al final del capítulo.

2.8 RESUMEN

Este capítulo presenta algunas herramientas fundamentales para resolver problemas que el lector necesitará durante el resto del curso, en estudios posteriores de ingeniería y ciencias, y casi en todo momento de su vida profesional al realizar cálculos matemáticos. Los principales temas del capítulo son:

- La forma de convertir una cantidad expresada en un tipo de unidades a su equivalente en otras unidades dimensionalmente consistentes empleando factores de conversión, como los de la tabla que se encuentra en la cara interna de la pasta delantera del libro.
- El *peso* es la fuerza que ejerce la atracción gravitacional sobre un objeto. El peso de un objeto de masa m puede calcularse como $W = mg$, donde g es la aceleración de la gravedad en el sitio donde se encuentra el objeto. A nivel del mar y sobre la Tierra, $g = 9.8066$ $m/s^2 = 32.174$ ft/s^2. Para transformar un peso (o cualquier fuerza) en unidades naturales, como kg·m/s^2 o lb$_m$·ft/s^2 a su equivalente en una unidad de fuerza derivada, como N o lb$_f$, utilice la tabla de factores de conversión.
- Las cifras significativas (c.s.) con las cuales se escribe un número especifican la precisión con la cual se conoce dicho número. Por ejemplo, $x = 3.0$ (2 c.s.) indica que x tiene un valor intermedio en-

tre 2.95 y 3.05, mientras que $x = 3.000$ (4 c.s.) señala que su valor se halla entre 2.9995 y 3.0005. Al multiplicar y dividir cantidades, el número de cifras significativas del resultado es igual al número menor de cifras significativas en cualquiera de los factores. En los cálculos complejos, conserve el mayor número de cifras significativas hasta obtener el resultado final, y después redondee dicho resultado.

- Si X es una variable de proceso medida, la *media de la muestra* de un conjunto de valores medidos, $\overline{X}$, es el promedio del conjunto (la suma de valores dividida entre el número de éstos). Es una estimación de la media verdadera, el valor que se obtendría calculando el promedio de un número infinito de mediciones. La *varianza de la muestra* del conjunto, s_X^2, es una medida de la dispersión de los valores medidos en torno a la media de la muestra y se calcula mediante la ecuación 2.5-3. La *desviación estándar de la muestra* s_X es la raíz cuadrada de la varianza de la muestra.
- Si se determinan $\overline{X}$ y s_X a partir de un conjunto de corridas normales de proceso y el valor de X medido en forma subsecuente se encuentra a más de 2 s_X de distancia de $\overline{X}$, es muy probable que algo haya cambiado en el proceso, y habrá menos de 10% de probabilidad de que la dispersión normal pueda explicar esta desviación. Si la desviación es mayor de $3s_X$, habrá menos de 1% de probabilidad de que la dispersión normal sea la causa. Los porcentajes exactos dependen de la manera en que los valores medidos se distribuyan en torno a la media —p. ej., si siguen una distribución gaussiana— y del número de puntos que posee el conjunto de datos empleado para calcular la media y la desviación estándar.
- Suponga que le dan un conjunto de valores de una variable dependiente y, los cuales corresponden a los valores de una variable independiente x y desea calcular el valor y para un valor específico de x. Puede suponer dependencia rectilínea de los dos datos que limitan el valor especificado de x y emplear una interpolación lineal de dos puntos (ecuación 2.7-1), o ajustar una función a los datos puntuales y emplearla para el cálculo deseado.
- Si los datos (x, y) parecen estar dispersos en torno a una recta en la gráfica de y contra x, se puede ajustar la línea empleando las ecuaciones (2.7-3) y (2.7-4) o, para mayor precisión y para estimar la exactitud del trazo, se puede emplear el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1). Si la gráfica de y contra x no es lineal, puede intentar ajustar diversas funciones no lineales graficando funciones de x y y de manera que den una recta. Por ejemplo, para adaptar una función $y^2 = a/x + b$ a los datos (x, y), grafique y^2 contra $1/x$. Si el ajuste es bueno, la gráfica será una recta con pendiente a e intersección b.
- Graficar y (en escala logarítmica) contra x (en escala lineal) en una gráfica semilogarítmica equivale a graficar $\ln y$ contra x en ejes rectangulares. Si la gráfica es lineal en cualquiera de estos casos, x y y estarán relacionadas por una función exponencial $y = ae^{bx}$.
- Graficar y contra x sobre ejes logarítmicos equivale a graficar $\ln y$ contra $\ln x$ en ejes rectangulares. Si la gráfica es lineal en cualquiera de estos casos, x y y estarán relacionados por una función de la ley de potencia $y = ax^b$.

PROBLEMAS

2.1. Empleando ecuaciones dimensionales, transforme:
(a) Tres semanas a milisegundos.
(b) 38.1 ft/s a millas/hora.
(c) 554 m^4/(día·kg) a cm^4/(min·g).

2.2. Use la tabla de factores de conversión que está en la cara interna de la cubierta delantera, para transformar:
(a) 760 millas/hora a m/s.
(b) 921 kg/m^3 a lb_m/ft^3.
(c) 5.37×10^3 kJ/min a hp.

2.3. Utilice una sola ecuación dimensional para calcular el número de pelotas de golf que necesitaría para llenar su salón de clases.

2.4. Estime, mediante una sola ecuación dimensional, el número de pasos que requeriría, caminando de manera normal, para llegar desde la Tierra hasta Alfa Centauri, que se encuentra a 4.3 años luz de distancia. La velocidad de la luz es 1.86×10^5 millas/s.

2.5. En cierta ocasión, una profesora frustrada dijo que si apilara todos los trabajos escolares que había calificado en su vida profesional, llegarían de la Tierra a la Luna. Suponga que un trabajo promedio tiene un grosor aproximado de 10 hojas de papel para impresora. Emplee una sola ecuación dimensional para calcular el número de trabajos que la profesora tendría que haber calificado para que su aseveración fuera cierta.

2.6. Quiere comprar un automóvil y debe escoger entre dos de ellos. El primero fue fabricado en Estados Unidos, cuesta \$14 500 dólares y tiene un rendimiento de 28 millas/gal de gasolina. El segundo

automóvil es europeo, cuesta $21,700 dólares y rinde 19 km/L. Si el costo de la gasolina es de $1.25 dólares/gal y si los automóviles realmente tienen el rendimiento indicado, calcule por cuántas millas tendría que manejar el segundo automóvil para que su menor consumo de combustible compensara su mayor costo.

2.7. Un avión supersónico consume 5320 galones imperiales de queroseno por hora de vuelo y vuela un promedio de 14 horas diarias. Se requieren casi 7 toneladas de petróleo crudo para producir una tonelada de queroseno. La densidad del queroseno es 0.965 g/cm^3. ¿Cuántos aviones serían necesarios para consumir toda la producción anual de 4.02×10^9 toneladas métricas de petróleo crudo?

2.8. Calcule:

(a) El peso en lb_f de un objeto de 25.0 lb_m.

(b) La masa en kg de un objeto que pesa 25 newtons.

(c) El peso en dinas de un objeto de 10 toneladas (no son toneladas métricas).

2.9. Un tanque para tratamiento de desechos mide 50 m de largo por 15 m de ancho, y su profundidad promedio es de 2 m. La densidad de los desechos es 85.3 lb_m/ft^3. Calcule el peso del contenido del tanque en lb_f empleando una sola ecuación dimensional.

2.10. Se van a cargar 500 lb_m de nitrógeno en un pequeño cilindro metálico a 25°C y bajo una presión tal, que la densidad del gas es 11.5 kg/m^3. Estime, sin emplear la calculadora, el volumen que debe tener el cilindro. Muestre su trabajo.

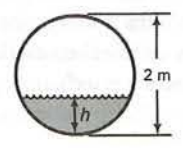
2.11. Según el principio de Arquímedes, la masa de un objeto flotante es igual a la masa de líquido que dicho objeto desplaza. Aplique este principio para resolver los siguientes problemas:

(a) Un cilindro de madera de 30.0 cm de alto flota verticalmente en una tina de agua (densidad = 1.00 g/cm^3). La parte superior del cilindro se encuentra a 14.1 cm por encima de la superficie del líquido. ¿Qué densidad tiene la madera?

(b) El mismo cilindro flota verticalmente en un líquido de densidad desconocida. La parte superior del cilindro se encuentra a 20.7 cm por encima de la superficie del líquido. ¿Cuál es la densidad del fluido?

2.12. Un cono circular recto con radio de la base R, altura H, y densidad conocida ρ_s, flota con la base hacia abajo en un líquido de densidad desconocida ρ_f. Una porción de altura h del cono asoma sobre la superficie del líquido. Derive una fórmula para ρ_f en términos de ρ_s, R y h/H, simplificándola algebraicamente lo más posible. [Recuerde el principio de Arquímedes, que se menciona en el problema anterior, y observe que el volumen del cono es igual a (área de la base)(altura)/3.]

2.13. Un tambor cilíndrico horizontal tiene 2.00 m de diámetro y 4.00 m de largo. Se llena poco a poco con benceno (densidad = 0.879 g/cm^3). Derive una fórmula para W, el peso en newtons del benceno en el tanque, como una función de h, la profundidad del líquido en centímetros.



2.14. Un **poundal** es la fuerza necesaria para acelerar una masa de 1 lb_m a la velocidad de 1 ft/s^2 y un **slug** es la masa de un objeto que se acelera a velocidad de 1 ft/s^2 cuando se somete a una fuerza de 1 lb_f.

(a) Calcule la masa en slugs y el peso en poundals de un hombre de 175 lb_m (i) en la Tierra y (ii) en la Luna, donde la aceleración de la gravedad es la sexta parte de su valor en la Tierra.

(b) Se ejerce una fuerza de 355 poundals sobre un objeto de 25.0 slugs. ¿A qué velocidad (m/s^2) se acelera el objeto?

2.15. El **fern** se define como la unidad de fuerza necesaria para acelerar una unidad de masa, llamada el **bung**, con la aceleración gravitacional en la superficie de la Luna, que es un sexto de la aceleración gravitacional normal en la Tierra.

(a) ¿Qué factor de conversión debería emplearse para transformar una fuerza de las unidades naturales a las unidades derivadas en este sistema? (Indique tanto su valor numérico como sus unidades.)

(b) ¿Cuál es el peso en ferns de un objeto de 3 bungs que se encuentra sobre la Luna? ¿Cuánto pesa el mismo objeto en Lizard Lick, Carolina del Norte?

2.16. Haga los siguientes cálculos. En cada caso, estime primero la solución sin usar calculadora, siguiendo el procedimiento que se describe en la sección 2.5b y, después, efectúe el cálculo prestando atención a las cifras significativas.

(a) (2.7)(8.632) **(c)** 2.365 + 125.2

(b) $(3.600 \times 10^{-4})/45$ **(d)** $(4.753 \times 10^4) - (9 \times 10^2)$

2.17. Al resolver un problema, se obtuvo la siguiente expresión:

$$R = \frac{(0.6700)(264{,}980)(6)(5.386 \times 10^4)}{(3.14159)(0.479 \times 10^7)}$$

El factor 6 es un entero puro. Estime el valor de R sin usar calculadora siguiendo el procedimiento que se describe en la sección 2.5b. Después calcule R, expresando su respuesta en notación científica y decimal, asegurándose de que tenga el número correcto de cifras significativas.

2.18. Para probar dos termopares (dispositivos para medir la temperatura) se insertaron sus sondas en agua hirviendo, se registraron las lecturas, se retiraron y secaron las sondas, y luego se repitió el proceso. Los resultados de cinco mediciones fueron los siguientes:

T(°C)—Termopar A	72.4	73.1	72.6	72.8	73.0
T(°C)—Termopar B	97.3	101.4	98.7	103.1	100.4

(a) Calcule, para cada conjunto de lecturas de temperatura, la media, el rango y la desviación estándar de la muestra.

(b) ¿Qué lecturas del termopar presentan mayor grado de dispersión? ¿Cuál termopar es más exacto?

2.19. El control de calidad (CC) es un proceso muy difícil en la industria de fabricación de tintes: cualquier variación leve en las condiciones de reacción produce cambios notorios en el color del producto y, como los clientes siempre requieren alta reproducibilidad de color de un lote al siguiente, hasta el más ligero cambio de tonalidad puede ocasionar que se rechace el producto.

Suponga que los diversos valores de frecuencia e intensidad del color que comprenden el análisis de éste se combinan, para determinado tinte amarillo, en un solo valor numérico llamado C. Durante un periodo de prueba en el cual se controlan cuidadosamente las condiciones del reactor, y éste se limpia a fondo entre lotes sucesivos (lo cual no es un procedimiento usual), el análisis del producto de 12 lotes corridos en días sucesivos da las siguientes lecturas de color:

Lote	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C	74.3	71.8	72.0	73.1	75.1	72.6	75.3	73.4	74.8	72.6	73.0	73.7

(a) La especificación de CC para la producción de rutina es que un lote que se aleje más de dos desviaciones estándar de la media del periodo de prueba, debe ser rechazado y reprocesado. Determine los valores mínimo y máximo aceptables para C.

(b) Un experto en estadística que trabaja en control de calidad y un ingeniero de producción discuten: Frank desea aumentar la especificación de CC a tres desviaciones estándar y Joanne desea reducirla a una. Volver a procesar los lotes toma tiempo, es caro y muy poco popular entre los ingenieros que tienen que hacerlo. ¿Quién es más probable que sea el experto en estadística y quién el ingeniero? Explique su respuesta.

(c) Suponga que en las primeras semanas de operación se producen muy pocos lotes inaceptables, pero después su número comienza a aumentar en forma constante. Proponga cinco causas posibles e indique cómo determinaría cuál de ellas es la responsable de la caída en la calidad.

***2.20.** La compañía donde trabaja fabrica envolturas de plástico para almacenar alimentos. La resistencia al desgarre de la envoltura, que se representa como X, debe controlarse para que ésta pueda desprenderse del rollo sin esfuerzo, pero que, al mismo tiempo, sea difícil romperla con el uso normal.

En una serie de corridas de prueba, se fabrican 15 rollos de envoltura en condiciones controladas con gran cuidado y se mide la resistencia al desgarre de cada rollo. Los resultados se emplean como base de una *especificación de control de calidad* (vea el problema 2.19). Si el valor X para un rollo que se produce después se aleja más de dos desviaciones estándar del promedio correspondiente al periodo de prueba, se declara que el proceso está fuera de la especificación y se suspende la producción para dar mantenimiento de rutina.

---

*Problema de computadora.

Los datos obtenidos en una serie de prueba son los siguientes:

Rollo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
X	134	131	129	133	135	131	134	130	131	136	129	130	133	130	133

(a) Alimente en una hoja de cálculo los datos de la serie de prueba y calcule la media de la muestra $\overline{X}$ y la desviación estándar de la muestra (s_X), de preferencia empleando funciones del programa para efectuar los cálculos.

(b) Se obtienen los siguientes valores de resistencia al desgarre para los rollos producidos en 14 corridas consecutivas de producción subsecuentes a la serie de prueba: 128, 131, 133, 130, 133, 129, 133, 135, 137, 133, 137, 136, 137, 139. En la hoja de cálculo (de preferencia empleando la capacidad de graficar de la misma), elabore una gráfica de control de X contra el número de corrida, indicando con líneas horizontales los valores que correspondan a $\overline{X}$, $\overline{X} - 2s_X$ y $\overline{X} + 2s_X$ del periodo de prueba, e indique qué puntos corresponden a las 14 corridas de producción. (Vea la figura 2.5-2.) ¿Qué mediciones ocasionaron que se suspendiera la producción?

(c) Tras la última corrida de producción, el ingeniero en jefe de la planta regresa de sus vacaciones, examina el registro diario de la planta y comenta que es evidente que el mantenimiento de rutina no fue suficiente y que debió detenerse el proceso en algún momento de las dos semanas en las cuales estuvo ausente para dar mantenimiento al sistema. ¿Cuándo hubiese sido razonable hacer esto y por qué?

2.21. Se reporta que la variable Q tiene el valor de 2.360×10^{-4} kg·m²/h.

(a) Escriba una ecuación dimensional para Q', el valor de la variable equivalente expresada en unidades americanas de ingeniería, empleando a los segundos como unidad de tiempo.

(b) Estime Q' sin usar calculadora, mediante el procedimiento rápido que se menciona en la sección 2.5b. (Muestre sus cálculos.) Después, determine Q' mediante una calculadora y exprese su respuesta en notación científica y decimal, asegurándose de que tenga el número correcto de cifras significativas.

2.22. El **número de Prandtl**, N_{Pr}, es un grupo adimensional importante en los cálculos de transferencia de calor y se define como $C_p\mu/k$, donde C_p es la capacidad calorífica del fluido, μ es la viscosidad del fluido y k es la conductividad térmica. Para un fluido dado, $C_p = 0.583$ J/(g·°C), $k = 0.286$ W/(m·°C), y $\mu = 1936$ lb_m/(ft·h). Estime el valor de N_{Pr} sin emplear calculadora (recuerde: es adimensional), y muestre sus cálculos; después, compruebe con su calculadora.

2.23. El **número de Reynolds** es un grupo adimensional que se define como sigue para un líquido que fluye por una tubería:

$$Re = Du\rho/\mu$$

donde D es el diámetro de la tubería, u es la velocidad del fluido, ρ es su densidad y μ su viscosidad. Cuando el valor del número de Reynolds es menor de, aproximadamente, 2100, el flujo es *laminar* —es decir, el líquido se mueve en líneas de flujo suave—. Para números de Reynolds mayores de 2100, el flujo es *turbulento*, caracterizado por considerable agitación.

La metil etil cetona (MEK) líquida fluye a través de una tubería con diámetro interno de 2.067 pulgadas a velocidad promedio de 0.48 ft/s. Si la temperatura del fluido es 20°C, la densidad de la MEK líquida es 0.805 g/cm³ y la viscosidad es 0.43 centipoises [1 cP = 1.00×10^{-3} kg/(m·s)]. Sin emplear la calculadora, determine si el flujo es laminar o turbulento. Muestre sus cálculos.

2.24. La siguiente ecuación empírica correlaciona los valores de las variables de un sistema que contiene partículas sólidas en suspensión en un gas que fluye:

$$\frac{k_g d_p y}{D} = 2.00 + 0.600\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{1/3}\left(\frac{d_p u \rho}{\mu}\right)^{1/2}$$

Ambos, $(\mu/\rho D)$ y $d_p u\rho/\mu$, son grupos adimensionales; k_g es un coeficiente que expresa la velocidad a la cual una especie dada se transfiere del gas a las partículas sólidas; y los coeficientes 2.00 y 0.600 son constantes adimensionales que se obtienen ajustando datos experimentales que abarcan un amplio rango de valores de las variables de la ecuación.

Es necesario conocer el valor de k_g para diseñar un reactor catalítico. Como es difícil determinar este coeficiente en forma directa, los valores de las demás variables se miden o estiman, y se calcula k_g mediante la correlación dada. Los valores de las variables son los siguientes:

$$d_p = 5.00 \text{ mm}$$
$$y = 0.100 \quad \text{(adimensional)}$$

$$D = 0.100 \text{ cm}^2/s$$
$$\mu = 1.00 \times 10^{-5} \text{ N·s/m}^2$$
$$\rho = 1.00 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$
$$u = 10.0 \text{ m/s}$$

(a) ¿Cuál es el valor estimado de k_g? (Indique su valor y sus unidades.)

(b) ¿Por qué podría diferir de manera significativa el valor verdadero de k_g del reactor con respecto al valor calculado en el inciso (a)? (Mencione varias posibilidades.)

***(c)** Elabore una hoja de cálculo que contenga hasta cinco conjuntos de valores de las variables dadas (d_p a u) en las columnas y calcule los valores correspondientes de k_g. Pruebe su programa con los siguientes conjuntos de variables: (i) los valores que se dan arriba; (ii) los mismos valores, pero con el doble del diámetro de partícula d_p (de modo que sea 10.00 mm); (iii) los mismos valores, pero con el doble de difusibilidad D; (iv) los mismos valores, pero con el doble de viscosidad μ; (v) los mismos valores, pero con el doble de la velocidad u. Reporte los cinco valores calculados de k_g.

2.25. Un cristal iniciador de diámetro D (mm) se coloca en una solución de sal disuelta y se observa la nucleación de nuevos cristales (formación) a velocidad constante r (cristales/min). Los experimentos con cristales iniciadores de diferente tamaño indican que la velocidad de nucleación varía, según el diámetro de éstos, como sigue:

$$r(\text{cristales/min}) = 200D - 10D^2 \qquad (D \text{ en mm})$$

(a) ¿Cuáles son las unidades de las constantes 200 y 10? (Suponga que la ecuación dada es válida y, por tanto, dimensionalmente homogénea.)

(b) Calcule la velocidad de nucleación en cristales/s que corresponde al diámetro del cristal de 0.050 pulgadas.

(c) Derive una fórmula para r(cristales/s) en términos de D(pulgadas). (Vea el ejemplo 2.6-1.) Verifique la fórmula con el resultado del inciso (b).

2.26. La densidad de un fluido se obtiene mediante la siguiente ecuación empírica:

$$\rho = 70.5 \exp(8.27 \times 10^{-7}P)$$

donde ρ es la densidad ($\text{lb}_\text{m}/\text{ft}^3$) y P es la presión ($\text{lb}_\text{f}/\text{in.}^2$).

(a) ¿Cuáles son las unidades de 70.5 y 8.27×10^{-7}?

(b) Calcule la densidad en g/cm^3 para una presión de 9.00×10^6 N/m^2.

(c) Derive una fórmula para $\rho(\text{g/cm}^3)$ en función de $P(\text{N/m}^2)$. (Vea el ejemplo 2.6-1.) Compruebe su resultado empleando la solución del inciso (b).

2.27. El volumen de un cultivo microbiano aumenta según la fórmula

$$V(\text{cm}^3) = e^t$$

donde t es el tiempo en segundos.

(a) Calcule la expresión para $V(\text{in.}^3)$ en términos de t(h).

(b) La función exponencial y su argumento deben ser adimensionales. En apariencia, la función dada contradice ambas reglas y, sin embargo, es válida. Explique esta paradoja. [*Sugerencia:* observe el resultado del inciso (a).]

2.28. Cierta concentración C (mol/L) varía con el tiempo (min) según la ecuación

$$C = 3.00 \exp(-2.00t)$$

(a) ¿Cuáles son las unidades de 3.00 y 2.00?

(b) Suponga que la concentración se mide en $t = 0$ y $t = 1$ min. Emplee la interpolación o la extrapolación lineal de dos puntos para calcular $C(t = 0.6 \text{ min})$ y $t(C = 0.10 \text{ mol/L})$ a partir de los valores medidos y compare estos resultados con los valores verdaderos de estas cantidades.

(c) Dibuje una curva de C contra t, y señale en la gráfica los puntos que determinó en el inciso (b).

***2.29.** La siguiente tabla muestra la presión de vapor del 1-clorotetradecano a varias temperaturas:

T(°C)	98.5	131.8	148.2	166.2	199.8	215.5
p^* (mm Hg)	1	5	10	20	60	100

*Problema de computadora.

(a) Emplee una interpolación lineal de dos puntos para estimar el valor de p^* a $T = 185°C$.

(b) Escriba una subrutina de computación para calcular la presión de vapor del 1-clorotetradecano a cualquier temperatura entre 98.5°C y 215.5°C empleando la interpolación lineal de dos puntos. Dicha subrutina debe determinar las dos temperaturas tabuladas que abarcan la temperatura dada y aplicar una interpolación para estimar $p^*(T)$. A continuación, escriba un programa principal para leer y guardar los valores de p^* y T dados en la tabla y para generar una tabla de presiones de vapor a las temperaturas $T = 100°C, 105°C, 110°C,..., 215°C$, empleando la subrutina para estimar p^* a cada temperatura. Compruebe su programa empleando el resultado del inciso (a).

2.30. Construya las gráficas que se describen a continuación y calcule las ecuaciones para $y(x)$ a partir de la información que proporcionamos. Todas las gráficas son líneas rectas. Observe que las coordenadas dadas se refieren a la abscisa y la ordenada, y no a valores de x y y. [La solución del inciso (a) se da como ejemplo.]

(a) Una gráfica de $\ln y$ contra x en coordenadas rectangulares pasa por (1.0, 0.693) y (2.0, 0.0) (es decir, en el primer punto $x = 1.0$ y $\ln y = 0.693$).

Solución: $\ln y = bx + \ln a \Rightarrow y = ae^{bx}$

$$b = (\ln y_2 - \ln y_1)/(x_2 - x_1) = (0 - 0.693)/(2.0 - 1.0) = -0.693$$
$$\ln a = \ln y_1 - bx_1 = 0.693 + 0.693 * 1.0 = 1.386 \Rightarrow a = e^{1.386} = 4.00$$
$$\Downarrow$$
$$\boxed{y = 4.00e^{-0.693x}}$$

(b) Una gráfica semilogarítmica de y (eje logarítmico) contra x atraviesa por (1,2) y (2,1).

(c) Una gráfica logarítmica de y contra x pasa por (1,2) y (2,1).

(d) Una gráfica semilogarítmica de xy (eje logarítmico) contra y/x, pasa por (1.0, 40.2) y (2.0, 807.0).

(e) Una gráfica logarítmica de y^2/x contra $(x - 2)$ pasa por (1.0, 40.2) y (2.0, 807.0).

2.31. Diga qué graficaría para obtener una recta si tuviera que correlacionar datos experimentales de (x, y) mediante las siguientes ecuaciones, e indique cuáles serían las pendientes y las intersecciones en términos de los parámetros de las relaciones. Si se pudieran aplicar en forma conveniente dos tipos distintos de gráficas (p. ej., rectangular o semilogarítmica), indique qué graficaría en cada caso. [La solución del inciso (a) se da como ejemplo.]

(a) $y^2 = ae^{-b/x}$.

Solución: Construya una gráfica semilogarítmica de y^2 contra $1/x$ o una gráfica de $\ln(y^2)$ contra $1/x$ en coordenadas rectangulares. Pendiente $= -b$, intersección $= \ln a$.

(b) $y^2 = mx^3 - n$

(c) $1/\ln(y - 3) = (1 + a\sqrt{x})/b$

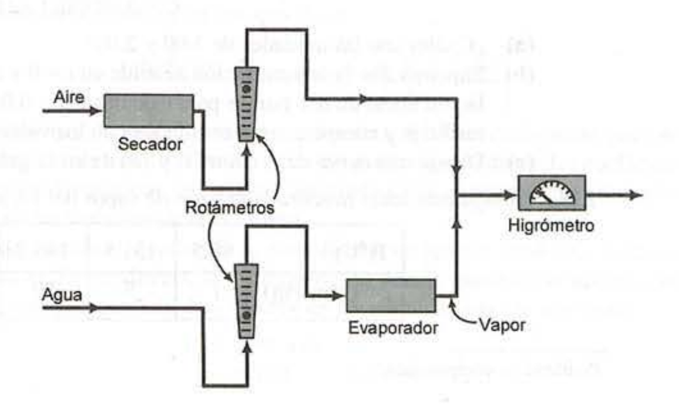
(d) $(y + 1)^2 = [a(x - 3)^3]^{-1}$

(e) $y = \exp(a\sqrt{x} + b)$

(f) $xy = 10^{[a(x^2+y^2)+b]}$

(g) $y = [ax + b/x]^{-1}$

2.32. Un **higrómetro**, el cual mide la humedad en una corriente de gas, se va a calibrar con el aparato que se muestra a continuación:



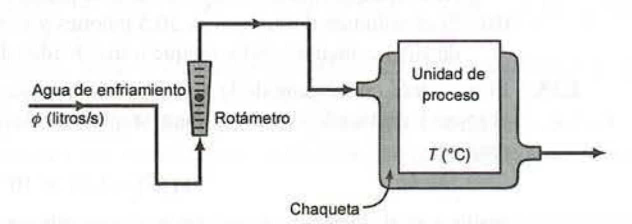
Se alimentan vapor y aire seco a velocidades de flujo conocidas y se mezclan para formar una corriente de gas con contenido de agua conocido. Se anota la lectura del higrómetro. Luego, se modifica la velocidad de flujo, ya sea del agua o del aire, para producir una corriente con diferente contenido de agua y se anota la nueva lectura, y así sucesivamente. Se obtienen los siguientes datos:

Fracción másica del agua, y	Lectura del higrómetro, R
0.011	5
0.044	20
0.083	40
0.126	60
0.170	80

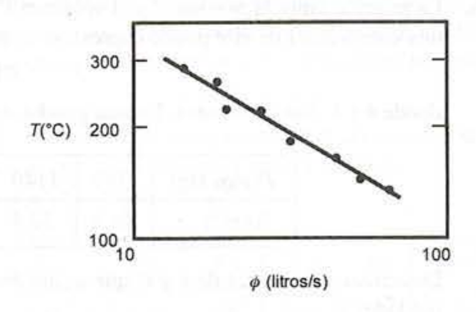
(a) Dibuje una curva de calibración y determine una ecuación para $y(R)$.

(b) Suponga que se introduce una muestra de gas de combustión en la cámara del higrómetro y se obtiene una lectura de $R = 43$. Si la velocidad de flujo másico del gas de combustión es 1200 kg/h, ¿cuál es la velocidad de flujo másico del vapor de agua en el gas?

2.33. La temperatura de una unidad de proceso se controla haciendo pasar agua a velocidad controlada a través de una chaqueta de enfriamiento que envuelve a dicha unidad.



La relación exacta entre la temperatura unitaria T(°C) y la velocidad de flujo del agua de enfriamiento ϕ(L/s) es muy compleja, y se desea derivar una fórmula empírica simple para aproximar esta relación en un rango limitado de velocidades de flujo y temperaturas. Se toman datos de T contra ϕ. Las gráficas de T contra ϕ en coordenadas rectangulares y semilogarítmicas dan curvas definidas (descartando $T = a\phi + b$ y $T = ae^{b\phi}$ como posibles funciones empíricas), pero la gráfica logarítmica tiene la siguiente apariencia:



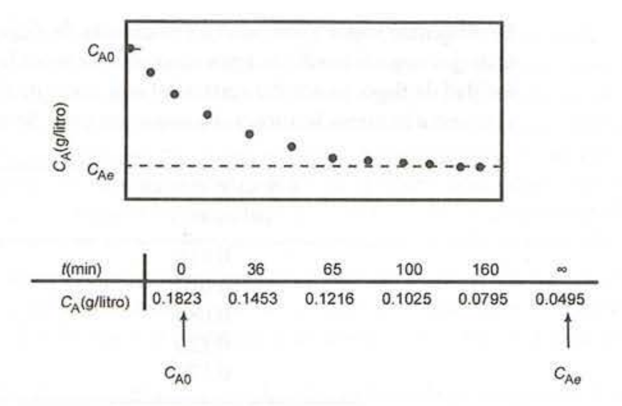
Al trazar la línea que pasa por los datos se observa que atraviesa los puntos ($\phi_1 = 25$, $T_1 = 210$) y ($\phi_2 = 40$, $T_2 = 120$).

(a) ¿Cuál es la relación empírica entre ϕ y T?

(b) Empleando la ecuación derivada, calcule las velocidades de flujo del agua de enfriamiento necesarias para mantener la temperatura de la unidad de proceso a 85°C, 175°C y 290°C.

(c) ¿Cuál de las tres estimaciones del inciso (b) le parece la más confiable y cuál la menos confiable? Explique su razonamiento.

2.34. Se lleva a cabo una reacción química A → B en un recipiente cerrado y se obtienen los siguientes datos para la concentración de A, C_A(g/L), en función del tiempo, t(min), desde el inicio de la reacción:



t(min)	0	36	65	100	160	∞
C_A(g/litro)	0.1823	0.1453	0.1216	0.1025	0.0795	0.0495
	↑ C_{A0}					↑ C_{Ae}

El mecanismo de reacción propuesto predice que C_A y t deben estar relacionadas por la expresión

$$\ln \frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = -kt$$

donde k es la **constante de la velocidad de reacción.**

(a) ¿Apoyan los datos esta predicción? En caso afirmativo, determine el valor de k. (Emplee una gráfica semilogarítmica para resolver este problema.)

(b) Si el volumen del tanque es 30.5 galones y B no existe en el tanque cuando $t = 0$, ¿qué cantidad de B(g) contendrá dicho tanque transcurridas dos horas?

2.35. El momento culminante de la película "La berenjena que engulló a Nueva Jersey" se produce cuando el joven y destacado científico anuncia que descubrió la ecuación para determinar el volumen de la berenjena:

$$V(\text{ft}^3) = 3.53 \times 10^{-2} \exp(2t^2)$$

donde t es el tiempo en horas desde el momento en que el vampiro inyectó en la berenjena una solución preparada con la sangre de la hermosa higienista dental.

(a) ¿Cuáles son las unidades de 3.53×10^{-2} y 2?

(b) El científico obtuvo la fórmula midiendo V contra t y determinando los coeficientes por regresión lineal. ¿Cuál variable graficó contra cuál otra y en qué tipo de coordenadas? ¿Qué habría obtenido como la pendiente y la intersección en esta gráfica?

(c) El distribuidor europeo de la película insiste en que la fórmula para el volumen se dé en m^3 en función de $t(s)$. Derive la fórmula.

2.36. La relación entre la presión P y el volumen V de aire en un cilindro durante el ascenso de un pistón en una compresora de aire puede expresarse como sigue:

$$PV^k = C$$

donde k y C son constantes. En una prueba de compresión se obtienen los siguientes resultados:

P(mm Hg)	760	1140	1520	2280	3040	3800
V(cm^3)	48.3	37.4	31.3	24.1	20.0	17.4

Determine los valores de k y C que se ajusten mejor a los datos. (Indique los valores numéricos y las unidades.)

2.37. Al modelar el efecto de una impureza sobre el crecimiento de un cristal, se derivó la siguiente ecuación:

$$\frac{G - G_L}{G_0 - G} = \frac{1}{K_L C^m}$$

donde C es la concentración de la impureza, G_L es la velocidad limitante del crecimiento, G_0 es la velocidad de crecimiento del cristal cuando no hay impureza presente, y K_L y m son parámetros del modelo.

En un experimento dado, $G_0 = 3.00 \times 10^{-3}$ mm/min, y $G_L = 1.80 \times 10^{-3}$ mm/min. Se miden las velocidades de crecimiento a diversas concentraciones de la impureza C (partes por millón, o ppm), con los siguientes resultados:

C (ppm)	50.0	75.0	100.0	125.0	150.0
G(mm/min) × 10^3	2.50	2.20	2.04	1.95	1.90

(Por ejemplo, cuando $C = 50.0$ ppm, $G = 2.50 \times 10^{-3}$ mm/min).

(a) Determine K_L y m, indicando los valores numéricos y las unidades.

(b) Se alimenta al cristalizador con una solución cuya concentración de impureza es 475 ppm. Estime la velocidad esperada de crecimiento del cristal en (mm/min). Después, explique por qué tomaría este resultado con mucho escepticismo.

2.38. Se cree que la lectura de un instrumento de proceso, Z(volts), se relaciona con la velocidad de flujo de la corriente de proceso $\dot{V}$(L/s) y la presión P(kPa) por la siguiente expresión:

$$Z = a\dot{V}^b Pc$$

Se obtuvieron datos del proceso en dos conjuntos de corridas —en una se mantuvo $\dot{V}$ constante y en la otra P constante—. Los datos obtenidos fueron:

Punto	1	2	3	4	5	6	7
$\dot{V}$(Ls)	0.65	1.02	1.75	3.43	1.02	1.02	1.02
P(*k*Pa)	11.2	11.2	11.2	11.2	9.1	7.6	5.4
Z(volts)	2.27	2.58	3.72	5.21	3.50	4.19	5.89

(a) Suponga que sólo hubiese efectuado las corridas 2, 3 y 5. Calcule a, b y c algebraicamente a partir de los resultados de estas tres corridas.

(b) Ahora emplee un método gráfico y todos los datos para calcular a, b y c. Comente por qué tendría más confianza en este resultado que en el del inciso (a). (*Sugerencia:* necesitará por lo menos dos gráficas.)

2.39 Ajuste, a los siguientes datos, (a) una línea y (b) una línea que pase por el origen usando el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1):

x	0.3	1.9	3.2
y	0.4	2.1	3.1

Incluya ambas líneas ajustadas y los datos puntuales en una sola gráfica.

2.40. Un tanque de almacenamiento se carga con una solución que contiene desechos peligrosos y ésta se somete a un tratamiento químico para descomponer los desechos en productos inofensivos. Se ha visto que la concentración del desecho que se descompone, C, varía con el tiempo de acuerdo con la fórmula

$$C = 1/(a + bt)$$

Cuando ha transcurrido el tiempo suficiente para que la concentración descienda a 0.01 g/L, el contenido del tanque se descarga en un río que pasa junto a la planta.

Se obtienen los siguientes datos para C y t:

t(h)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
C(g/L)	1.43	1.02	0.73	0.53	0.38

(a) Si la fórmula que se indica es correcta, ¿qué gráfica daría una recta que le permitiera determinar los parámetros a y b?

(b) Calcule a y b empleando el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1). Determine la precisión del ajuste generando una gráfica de C contra t que muestre tanto los valores medidos de C como los predichos.

(c) Empleando los resultados del inciso (b), estime la concentración inicial de desecho en el tanque y el tiempo necesario para que C alcance el nivel de descarga.

(d) Es probable que tenga muy poca confianza en el tiempo estimado en el inciso (c). Explique por qué.

(e) Hay otros problemas potenciales en el procedimiento completo para la eliminación de desechos. Indique varios de ellos.

2.41. Se registraron los siguientes datos de (x, y):

x	0.5	1.4	84
y	2.20	4.30	6.15

(a) Grafique los datos en ejes logarítmicos.
(b) Determine los coeficientes de una expresión de ley de potencia $y = ax^b$ por el método de los mínimos cuadrados. (Recuerde lo que en realidad está graficando —en este caso, es imposible evitar el uso de los logaritmos de las coordenadas de los datos puntuales.)
(c) Dibuje la línea calculada en la misma gráfica de los datos.

***2.42.** El estudio publicado sobre una reacción química, A → P, indica que cuando el reactor contiene inicialmente A a la concentración C_{A0}(g/L) y la temperatura de reacción, T, se mantiene constante, entonces la concentración de P en el reactor aumenta con el tiempo según la fórmula

$$C_P(\text{g/L}) = C_{A0}(1 - e^{-kt})$$

La *constante de velocidad*, $k(\text{s}^{-1})$, es, desde luego, sólo una función de la temperatura de reacción.

Para comprobar este hecho, se lleva a cabo la reacción en cuatro laboratorios distintos. Los datos experimentales reportados son los siguientes:

	Laboratorio 1 $T = 275°C$ $C_{A0} = 4.83$	**Laboratorio 2** $T = 275°C$ $C_{A0} = 12.2$	**Laboratorio 3** $T = 275°C$ $C_{A0} = 5.14$	**Laboratorio 4** $T = 275°C$ $C_{A0} = 3.69$
$t(s)$	C_P(g/L)			
0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.287	1.21	0.310	0.245
20	0.594	2.43	0.614	0.465
30	0.871	3.38	0.885	0.670
60	1.51	5.89	1.64	1.20
120	2.62	8.90	2.66	2.06
240	3.91	11.2	3.87	3.03
360	4.30	12.1	4.61	3.32
480	4.62	12.1	4.89	3.54
600	4.68	12.2	5.03	3.59

(a) ¿Qué gráfica daría una recta si la ecuación dada es correcta?
(b) Anote los datos proporcionados en una hoja de cálculo. Genere la gráfica del inciso (a) y determine el valor correspondiente de k para cada conjunto de valores (C_p contra t). (Es probable que su programa de hoja de cálculo incluya una función para llevar a cabo una regresión lineal sobre los datos en las dos columnas indicadas.)
(c) Emplee los resultados del inciso (b) para obtener una buena estimación del valor de k a 275°C. Explique cómo la obtuvo.
(d) Si realizó los cálculos del inciso (b) de manera correcta, uno de los valores calculados para k estará muy desviado con respecto a los demás. Piense en todas las explicaciones posibles para este resultado (hasta diez).

2.43. Suponga que tiene n datos puntuales $(x_1, y_1), (x_2, y_2),..., (x_n, y_n)$ y desea ajustar a ellos una línea que pase por el origen ($y = ax$) usando el método de los mínimos cuadrados. Derive la ecuación A.1-6 (Apéndice A.1) para la pendiente de la línea escribiendo la expresión para la distancia vertical d_i desde el i-ésimo dato puntual (x_i, y_i) hasta la línea, y después escriba la expresión para $\phi = \Sigma d_i^2$, y encuentre por diferenciación el valor de a que minimice esta función.

*Problema de computadora.

***2.44.** Escriba un programa de computadora para ajustar una línea recta $y = ax + b$ a datos tabulados (x, y), suponiendo que no se tomarán más de 100 datos puntuales en cualquier corrida. Su programa debe leer y almacenar los datos, evaluar la pendiente a y la intersección b de la mejor línea que pase por los datos empleando las ecuaciones A.1-3 a A.1-5 del Apéndice A, y después imprimir los valores medidos de x y y, y los valores calculados de $y(= ax + b)$ por cada valor tabulado de x.

Pruebe su programa ajustando una línea a los datos de la siguiente tabla:

x	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
y	2.35	5.53	8.92	12.15	15.38

2.45. La velocidad a la cual una sustancia atraviesa una membrana semipermeable se determina por la *difusividad* $D(\text{cm}^2/\text{s})$ del gas. D varía con la temperatura de la membrana $T(K)$ según la *ecuación de Arrhenius:*

$$D = D_0 \text{ Exp } (-E/RT)$$

donde $D0$ = *factor preexponencial*

E = *energía de activación* por difusión

R = 1.987 cal/(mol·K).

Se miden, a diversas temperaturas, las difusividades de SO_2 en un tubo de hule de fluorosilicona, y se obtienen los siguientes resultados:

T (K)	**D (cm²/s) × 10⁶**	
347.0	1.34	←(tanto que $D = 1.34 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$
374.2	2.50	
396.2	4.55	
420.7	8.52	
447.7	14.07	
471.2	19.99	

(a) ¿Cuáles son las unidades de D_0 y E?

(b) ¿Cómo se deben graficar los datos para obtener una recta en coordenadas rectangulares?

(c) Grafique los datos como se indica en el inciso (b) y determine D_0 y E a partir de la línea resultante.

***(d)** Escriba un programa de computadora u hoja de cálculo para leer los datos (T, D) y calcular D_0 y E por el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1). Después, corra el programa e imprima los resultados.

*Problema de computadora.

Capítulo 3

Procesos y variables de proceso

Un **proceso** es cualquier operación o serie de operaciones por las cuales se logra un objetivo particular. Este texto habla sobre las operaciones que provocan un cambio físico o químico en una sustancia o mezcla de sustancias. El material que entra en un proceso se denomina **alimentación** o **material de entrada**, y el que sale se denomina **producto** o **material de salida**. A menudo los procesos constan de múltiples pasos, y cada uno de ellos se lleva a cabo en una **unidad de proceso**, cada una de las cuales está asociada a un conjunto de **corrientes de proceso** de entrada y de salida.

Como ingeniero químico, es posible que tenga que *diseñar* u *operar* algún proceso en determinado momento. Este **diseño** incluye la formulación de un diagrama de flujo del proceso (plan), además de la especificación de las unidades individuales del proceso —como reactores, equipo de separación, cambiadores de calor— y las variables operativas asociadas. La **operación** implica el funcionamiento continuo del proceso. Este último y todo el equipo deben generar algún producto a una velocidad determinada y con características específicas. Aún más, quizá en un momento dado tenga que responsabilizarse de preservar la competitividad económica del proceso identificando medidas de abatimiento de costos, para reducir el uso de materia prima o energía. Habrá momentos en que el proceso no funcione bien y tenga que ejercitar su capacidad para *resolver problemas* con el fin de encontrar sus causas. Quizá las condiciones del mercado dicten una velocidad de producción mayor de la que se puede alcanzar con el equipo existente en las condiciones actuales de operación y la eliminación de los *cuellos de botella* estaría a la orden; a veces ocurrirá lo contrario y será necesario reducir la velocidad de producción y la *caída* de esta última será la preocupación.

Todas las actividades y funciones descritas en el párrafo anterior se relacionan mediante las corrientes de proceso que conectan a las unidades de éste y constituyen su diagrama de flujo. Para llevar a cabo estas funciones es necesario conocer las cantidades, composiciones y condiciones de dichas corrientes y de los materiales que se encuentran en el interior de las unidades de proceso. Debe ser capaz de medir o calcular este tipo de información para unidades ya existentes, o de especificar y calcular dicha información para el diseño de unidades.

Este capítulo incluye definiciones, técnicas ilustrativas de medición y métodos para calcular las variables que caracterizan la operación de procesos y unidades individuales de proceso. En capítulos posteriores analizaremos cómo emplear los valores medidos de algunas de estas variables para calcular las cantidades relacionadas con el proceso que no pueden medirse de manera directa, pero que deben conocerse para diseñar o evaluar el proceso en su totalidad.

3.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Explicar con sus propias palabras y sin lenguaje especial: (a) la diferencia entre densidad y gravedad específica; (b) el significado de gramo-mol, lb-mol, mol y kmol; (c) cuando menos dos métodos para medir la temperatura y otros dos para medir la presión de un fluido; (d) el signi-

ficado de los términos presión absoluta y presión manométrica; (e) por qué la presión atmosférica no es necesariamente 1 atm.

- Calcular la densidad en g/cm^3 o lb_m/ft^3 de una especie líquida o sólida a partir de su gravedad específica, y viceversa.
- Calcular dos cantidades de masa (o velocidad de flujo de masa), volumen (o velocidad de flujo volumétrico) y moles (o velocidad de flujo molar), a partir del conocimiento de una tercera para cualquier especie con densidad y peso molecular conocidos.
- Dada la composición de una mezcla expresada en términos de fracción másica, calcular su composición en términos de fracciones molares, y viceversa.
- Determinar el peso molecular promedio de una mezcla a partir de la composición molar o másica de la mezcla.
- Transformar una presión expresada como cabeza de un fluido a la presión equivalente expresada en fuerza por unidad de área, y viceversa.
- Convertir una lectura manométrica a una diferencia de presión para un manómetro de extremo abierto, un manómetro de extremo cerrado y un manómetro diferencial.
- Efectuar conversiones entre temperaturas expresadas en K, °C, °F y °R.

3.1 MASA Y VOLUMEN

La **densidad** de una sustancia es su masa por unidad de volumen (kg/m^3, g/cm^3, lb_m/ft^3, etcétera). El **volumen específico** de una sustancia es el volumen que ocupa una masa unitaria de esa sustancia; es el inverso de la densidad. La densidades de los sólidos y líquidos puros son básicamente independientes de la presión y varían relativamente poco con la temperatura. La variación de ésta última puede producirse en cualquier sentido; por ejemplo, la densidad del agua líquida aumenta de 0.999868 g/cm^3 a 0°C a 1.00000 g/cm^3 a 3.98°C y después disminuye a 0.95838 g/cm^3 a 100°C. Las densidades de innumerables compuestos puros, soluciones y mezclas pueden encontrarse en referencias estándar (como el *Manual de Perry del Ingeniero Químico*[1], pp. 2-7 a 2-47 y 2-91 a 2-120). El capítulo 5 de este libro proporciona métodos para estimar las densidades de gases y mezclas de líquidos.

La densidad de una sustancia puede emplearse como factor de conversión para relacionar la masa y el volumen de una cantidad determinada de dicha sustancia. Por ejemplo, la densidad del tetracloruro de carbono es 1.595 g/cm^3: la masa de 20.0 cm^3 de CCl_4 es, por tanto,

$$\frac{20.0\ \text{cm}^3 \;\Big|\; 1.595\ \text{g}}{\;\Big|\; \text{cm}^3} = 31.9\ \text{g}$$

y el volumen de 6.20 lb_m de CCl_4 es

$$\frac{6.20\ \text{lb}_m \;\Big|\; 454\ \text{g} \;\Big|\; 1\ \text{cm}^3}{\;\Big|\; 1\ \text{lb}_m \;\Big|\; 1.595\ \text{g}} = 1760\ \text{cm}^3$$

La **gravedad específica** de una sustancia es la relación entre la densidad ρ de la sustancia y la densidad ρ_{ref} de la sustancia de referencia en condiciones específicas:

$$SG = \rho/\rho_{ref} \tag{3.1-1}$$

[1] R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

La sustancia de referencia que se emplea con mayor frecuencia para sólidos y líquidos es el agua a 4.0°C, que tiene la siguiente densidad:

$$\boxed{\begin{aligned}\rho_{H_2O(l)}(4°C) &= 1.000\ g/cm^3\\ &= 1000.0\ kg/m^3\\ &= 62.43\ lb_m/ft^3\end{aligned}} \qquad \textbf{(3.1-2)}$$

Observe que la densidad de un líquido o un sólido en g/cm^3 es numéricamente igual a la gravedad específica de esa sustancia. La notación

$$SG = 0.6\frac{20°}{4°}$$

significa que la gravedad específica de una sustancia a 20°C con respecto al agua a 4°C es 0.6.

Si conoce la gravedad específica de una sustancia, multiplíquela por la densidad de referencia en cualquier unidad para obtener la densidad de la sustancia en las mismas unidades. Por ejemplo, si la gravedad específica de un líquido es 2.00, su densidad es $2.00 \times 10^3\ kg/m^3$ o $2.00\ g/cm^3$ o $125\ lb_m/ft^3$. La tabla B.1 presenta las gravedades específicas de algunos sólidos y líquidos selectos.

Nota: En ocasiones se emplean unidades especiales de densidad llamadas grados Baumé (°Bé), grados API (°API) y grados Twaddell (°Tw), en particular en la industria petrolera. Las definiciones y los factores de conversión de estas unidades se dan en las páginas 1-20 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuáles son las unidades de la gravedad específica?
2. La gravedad específica de un líquido es de 0.50. ¿Cuál es su densidad en g/cm^3? ¿Cuál es su volumen específico en cm^3/g? ¿Cuál es su densidad en lb_m/ft^3? ¿Cuál es la masa de 3.0 cm^3 de este líquido? ¿Qué volumen ocupan 18 g?
3. Si las sustancias A y B tienen, ambas, una densidad de 1.34 g/cm^3, ¿tendrán la misma masa 3 cm^3 de A que 3 cm^3 de B?
4. Si las sustancias A y B tienen, ambas, una gravedad específica de 1.34, ¿tendrán 3 cm^3 de A la misma masa que 3 cm^3 de B? ¿Por qué no?
5. Si congela una botella totalmente llena de agua ésta se rompe, pero si congela un recipiente de paredes flexibles perfectamente sellado y lleno de alcohol *n*-butílico, sus paredes se vuelven cóncavas. ¿Qué puede concluir sobre las densidades de las formas líquida y sólida de estas dos sustancias?
6. Diga si la densidad del mercurio líquido aumenta o disminuye al elevarse la temperatura. Justifique su respuesta empleando un termómetro para ilustrarla.

EJEMPLO 3.1-1 ***Masa, volumen y densidad***

Calcule la densidad del mercurio en lb_m/ft^3 a partir de una gravedad específica tabulada, y calcule el volumen en ft^3 que ocupan 215 kg de mercurio.

SOLUCIÓN La tabla B.1 muestra que la gravedad específica del mercurio a 20°C es 13.546. Por tanto,

$$\rho_{Hg} = (13.546)\left(62.43\frac{lb_m}{ft^3}\right) = \boxed{845.7\frac{lb_m}{ft^3}}$$

$$V = \frac{215\ kg}{} \left| \frac{1\ lb_m}{0.454\ kg} \right| \frac{1\ ft^3}{845.7\ lb_m} = \boxed{0.560\ ft^3}$$

Como señalamos antes, la temperatura y la presión no tienen gran influencia sobre la densidad de sólidos y líquidos. Sin embargo, el hecho de que el mercurio del termómetro ascienda o descienda con los cambios de temperatura indica que es posible medir el efecto de la temperatura sobre la densidad del líquido. Los coeficientes de expansión térmica lineal y cúbica (volumétrica) de algunos sólidos y líquidos se dan como funciones polinomiales empíricas de la temperatura en las pp. 2-128 a 2-131 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*. Por ejemplo, este manual señala que el volumen del mercurio depende de la temperatura como sigue

$$V(T) = V_0\,(1 + 0.18182 \times 10^{-3}T + 0.0078 \times 10^{-6}T^2) \tag{3.1-3}$$

donde $V(T)$ es el volumen de una masa dada de mercurio a la temperatura T(°C) y V_0 es el volumen de la misma masa de mercurio a 0°C.

EJEMPLO 3.1-2 ***Efecto de la temperatura sobre la densidad de un líquido***

En el ejemplo 3.1-1, se determinó que 215 kg de mercurio ocupaban 0.560 ft³ a 20°C. (1) ¿Qué volumen ocupará el mercurio a 100°C? (2) Suponga que el mercurio se encuentra en un cilindro con 0.25 in. de diámetro. ¿Qué cambio se observará en la altura del mercurio al calentarlo de 20°C a 100°C?

SOLUCIÓN

1. De la ecuación 3.1-3

$$V(100°C) = V_0[1 + 0.18182 \times 10^{-3}(100) + 0.0078 \times 10^{-6}(100)^2]$$

y

$$V(20°C) = 0.560\ \text{ft}^3 = V_0[1 + 0.18182 \times 10^{-3}(20) + 0.0078 \times 10^{-6}(20)^2]$$

Despejando V_0 de la segunda ecuación y sustituyéndolo en la primera da

$$V(100°C) = \boxed{0.568\ \text{ft}^3}$$

2. El volumen del mercurio es igual a $\pi D^2 H/4$, donde D es el diámetro del cilindro y H es su altura. Como D es constante,

$$H(100°C) - H(20°C) = \frac{V(100°C) - V(20°C)}{\pi D^2/4}$$

$$\Big\Downarrow\ D = (0.25/12)\ \text{ft}$$

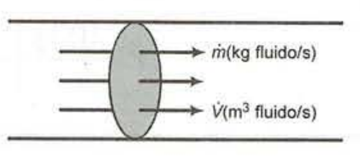
$$= \boxed{23.5\ \text{ft}}$$

3.2 VELOCIDAD DE FLUJO

3.2a Velocidad de flujo másico y flujo volumétrico

La mayoría de los procesos implican el paso de material de un punto a otro —en ocasiones, entre unidades de proceso, o de una instalación de producción a una bodega—. La velocidad a la cual se transporta el material a través de una línea de proceso constituye la **velocidad de flujo** de éste.

La velocidad de flujo de una corriente de proceso puede expresarse como **velocidad de flujo másico** (masa/tiempo), o como **velocidad de flujo volumétrico** (volumen/tiempo). Suponga que un fluido (gas o líquido) se desplaza por la tubería cilíndrica que aparece abajo, donde el área sombreada represen-



ta un corte perpendicular al sentido del flujo. Si la velocidad de flujo másico del fluido es $\dot{m}$(kg/s)[2], entonces cada segundo pasan m kilogramos de éste a través del corte transversal. Si la velocidad de flujo volumétrico del fluido en el corte transversal dado es $\dot{V}$(m^3/s), entonces cada segundo pasan V metros cúbicos del fluido a través del corte transversal. No obstante, la masa m y el volumen V del fluido —en este caso del que atraviesa el corte transversal cada segundo— no son cantidades independientes, sino que se relacionan por la densidad del fluido, ρ:

$$\boxed{\rho = m/V = \dot{m}/\dot{V}} \qquad \textbf{(3.2-1)}$$

De este modo, la densidad de un fluido puede emplearse para transformar la velocidad de flujo volumétrico conocida de una corriente de proceso en velocidad de flujo másico, o viceversa.

Es preciso conocer las velocidades de flujo másico de las corrientes de proceso para realizar muchos cálculos de dicho proceso, pero con frecuencia es más conveniente medir las velocidades de flujo volumétrico. Por tanto, un procedimiento común consiste en medir $\dot{V}$ y calcular $\dot{m}$ a partir de $\dot{V}$ y la densidad de la corriente de fluido.

AUTOEVALUACIÓN

1. La velocidad de flujo másico del n-hexano (ρ = 0.659 g/cm^3) en una tubería es 6.59 g/s. ¿Cuál es su velocidad de flujo volumétrico?
2. La velocidad de flujo volumétrico del CCl_4 (ρ = 1.595 g/cm^3) en una tubería es 100.0 cm^3/min. ¿Cuál es su velocidad de flujo másico?
3. Suponga que un gas fluye a través de una tubería de forma cónica.



¿Cómo se comparan las velocidades de flujo másico del gas en la entrada y en la salida? (Recuerde la ley de conservación de la masa.) Si la densidad del gas es constante, ¿cómo se comparan las velocidades de flujo volumétrico en estos dos puntos? ¿Qué sucedería si la densidad disminuyera de la entrada a la salida?

3.2b Medición de la velocidad de flujo

Un **flujómetro** es un dispositivo que se monta en una línea de proceso para obtener una lectura continua de la velocidad de flujo en dicha línea. La figura 3.2-1 muestra los esquemas de dos flujómetros comunes: el **rotámetro** y el **medidor de orificio**. *El Manual de Perry del Ingeniero Químico,* pp. 5-7 a 5-17, describe muchos otros.

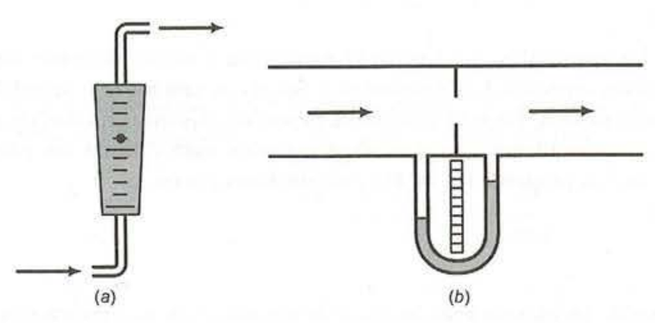


Figura 3.2-1 Flujómetros: (a) rotámetro y (b) medidor de orificio.

---

[2]Las variables cuyos símbolos incluyen un punto (·) son velocidades; por ejemplo, $\dot{m}$ es la velocidad de flujo másico y $\dot{V}$ es la velocidad de flujo volumétrico.

El **rotámetro** es un tubo cónico vertical que contiene un flotador, el cual se va elevando en el interior del tubo al aumentar la velocidad del flujo. El **medidor de orificio** es una obstrucción en el canal de flujo que tiene una abertura angosta a través de la cual pasa el fluido. La presión de dicho fluido desciende (disminuye) desde la parte anterior (aguas arriba) del orificio, hacia la parte posterior (aguas abajo) a éste; la caída de presión (que puede medirse con diversos dispositivos, incluyendo un manómetro diferencial, el cual se describe en la siguiente sección) varía con la velocidad de flujo —al aumentar la velocidad de flujo, es mayor la caída de presión.

Los problemas al final del capítulo ilustran la calibración y el uso de ambos tipos de flujómetros.

AUTOEVALUACIÓN

1. Una corriente de agua de flujo constante se vacía en una probeta graduada exactamente por 30 s. Durante este tiempo se recolectan 50 mL. ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico de la corriente? ¿Y la velocidad de flujo másico?
2. ¿Qué es un rotámetro? ¿Y un medidor de orificio?
3. Se obtiene la curva de calibración de un rotámetro (velocidad de flujo contra posición del flotador) empleando un líquido, y se utiliza por error para medir la velocidad de flujo de un gas. La velocidad de flujo del gas determinada de esta manera, ¿será demasiado alta o demasiado baja?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

El siguiente es el primero de una serie de ejercicios que contiene este libro titulados "Ejercicios de creatividad", que difieren en forma notoria de los problemas que por lo general se asignan como tareas y exámenes breves. Estos últimos casi siempre proporcionan cierta información y piden una solución correcta para el problema. Los ejercicios de creatividad requieren que el lector proponga tantas respuestas como se le ocurran sin dedicar demasiado tiempo a ello. No existe una respuesta "correcta", ni siquiera "buenas" o "malas" respuestas. La idea es buscar la cantidad y no la calidad, usar la imaginación (hasta el sentido del humor), en lugar de lo "correcto". Intente suspender su juicio crítico por completo y proponer el mayor número posible de ideas, sin importar si son eficaces, costeables o siquiera si funcionan.

En la situación industrial real, este método de "lluvia de ideas" para la solución creativa de problemas es, con frecuencia, el primer paso para resolver los problemas más difíciles que enfrenta la compañía. Estos ejercicios le ayudarán a incrementar su habilidad para realizar con éxito las lluvias de ideas y, al mismo tiempo, le proporcionarán una comprensión más amplia de los conceptos contenidos en el texto.

Aquí está, entonces, el primer ejercicio: invente todos los dispositivos que crea que podrían emplearse como flujómetros para gases, líquidos o ambos. Describa el dispositivo en cada caso e indique qué medirá. (*Ejemplo:* colocar una propela en una corriente que fluye y medir su velocidad rotacional.)

3.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA

La mayoría de los materiales que hay en la naturaleza y en los sistemas de procesos químicos son mezclas de diversas especies. Las propiedades físicas de una mezcla dependen en gran medida de la composición de la misma. En esta sección se describen distintos modos de expresar la composición de las mezclas, y más adelante se describen métodos para estimar las propiedades físicas de una mezcla a partir de las propiedades de los componentes puros.

3.3a Moléculas y peso molecular

El **peso atómico** de un elemento es la masa de un átomo en una escala que asigna al ^{12}C (el isótopo del carbono cuyo núcleo contiene 6 protones y 6 neutrones) una masa exacta de 12. Los pesos atómicos de todos los elementos en sus proporciones isotópicas naturales aparecen en la tabla de la cubierta posterior del libro. El **peso molecular** de un compuesto es la suma de los pesos atómicos de los átomos que constituyen una molécula del compuesto: el oxígeno atómico (O), por ejemplo,

tiene un peso atómico aproximado de 16 y, por tanto, el oxígeno molecular (O_2) tiene un peso molecular cercano a 32. La tabla B.1 presenta los pesos moleculares de diversos compuestos.

Un **gramo/mol** (g-mol, o **mol** en unidades SI) de una especie, es la cantidad de ésta cuya masa en gramos es numéricamente igual a su peso molecular. (Si la especie es un elemento, es correcto, desde el punto de vista técnico, hacer referencia a un gramo-átomo en vez de a un gramo-mol. En este libro no consideraremos dicha diferencia, y emplearemos los moles para elementos y compuestos.) Otros tipos de moles (es decir, kg-mol o kmol, lb-mol, ton-mol) se definen de manera similar. El monóxido de carbono (CO), por ejemplo, tiene un peso molecular de 28; en consecuencia, 1 mol de CO contiene 28 g, 1 lb-mol contiene 28 lb_m, 1 tonelada-mol contiene 28 toneladas, etcétera.

Si el peso molecular de una sustancia es M, entonces hay M kg/kmol, *M* g/mol, *y M* lb_m/lb-mol *de esta sustancia*. Así, el peso molecular puede emplearse como factor de conversión para relacionar la masa con el número de moles de una cantidad de la sustancia. Por ejemplo, 34 kg de amoniaco (NH_3: $M = 17$) es equivalente a

$$\frac{34 \text{ kg } NH_3}{} \left| \frac{1 \text{ kmol } NH_3}{17 \text{ kg } NH_3} \right. = 2.0 \text{ kmol } NH_3 \tag{3.3-1}$$

y 4.0 lb-mol de amoniaco equivalen a

$$\frac{4.0 \text{ lb-mol } NH_3}{} \left| \frac{17 \text{ lb}_m\ NH_3}{1 \text{ lb-mol } NH_3} \right. = 68 \text{ lb}_m\ NH_3 \tag{3.3-2}$$

(En las conversiones entre masa y moles, a menudo resulta útil incluir la fórmula química en la ecuación dimensional, como se ilustra arriba.)

Los mismos factores que se emplean para transformar masas de una unidad a otra pueden utilizarse para convertir unidades molares equivalentes; por ejemplo, 454 g/lb_m equivalen a 454 mol/lb-mol sin importar la sustancia de la cual se trate. (Compruébelo —transforme 1 lb-mol de una sustancia con peso molecular *M* a gramos-mol.)

Un gramo-mol de cualquier especie contiene aproximadamente 6.02×10^{23} *(el número de Avogadro) moléculas de dicha especie.*

EJEMPLO 3.3-1 ***Conversión entre masa y moles***

¿Qué cantidad de las siguientes sustancias contienen 100.0 g de CO_2 ($M = 44.01$)? (1) mol CO_2; (2) lb-mol CO_2; (3) mol C; (4) mol O; (5) mol O_2; (6) g O; (7) g O_2; (8) moléculas de CO_2.

SOLUCIÓN

1. $$\frac{100.0 \text{ g } CO_2}{} \left| \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44.01 \text{ g } CO_2} \right. = \boxed{2.273 \text{ mol } CO_2}$$

2. $$\frac{2.273 \text{ mol } CO_2}{} \left| \frac{1 \text{ lb-mol}}{453.6 \text{ mol}} \right. = \boxed{5.011 \times 10^{-3} \text{ lb-mol } CO_2}$$

Cada molécula de CO_2 contiene un átomo de C, una molécula de O_2 y dos átomos de O. Por tanto, cada 6.02×10^{23} moléculas de CO_2 (1 mol) contienen 1 mol de C, 1 mol de O_2, y 2 mol de O. Entonces,

3. $$\frac{2.273 \text{ mol } CO_2}{} \left| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} \right. = \boxed{2.273 \text{ mol C}}$$

4. $$\frac{2.273 \text{ mol } CO_2}{} \left| \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol } CO_2} \right. = \boxed{4.546 \text{ mol O}}$$

5. $$\frac{2.273 \text{ mol } CO_2}{} \left| \frac{1 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } CO_2} \right. = \boxed{2.273 \text{ mol } O_2}$$

6.
$$\frac{4.546 \text{ mol O} \mid 16.0 \text{ g O}}{\mid 1 \text{ mol O}} = \boxed{72.7 \text{ g O}}$$

7.
$$\frac{2.273 \text{ mol } O_2 \mid 32.0 \text{ g } O_2}{\mid 1 \text{ mol } O_2} = \boxed{72.7 \text{ g } O_2}$$

8.
$$\frac{2.273 \text{ mol } CO_2 \mid 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{\mid 1 \text{ mol}} = \boxed{1.37 \times 10^{24} \text{ moléculas}}$$

Nota: la parte 7 también podría haberse realizado observando que, por la fórmula molecular, cada 44.0 g de CO_2 contienen 32.0 g de O_2 o de O, de modo que

$$\frac{100.0 \text{ g } CO_2 \mid 32.0 \text{ g } O_2}{\mid 44.0 \text{ g } CO_2} = 72.7 \text{ g } O_2$$

El peso molecular de una especie se puede utilizar para relacionar la velocidad de flujo másico de una corriente continua de dicha especie con la velocidad de flujo molar correspondiente. Por ejemplo, si el dióxido de carbono (CO_2: $M = 44.0$) fluye por una tubería a una velocidad de 100 kg/h, la velocidad de flujo molar del CO_2 es

$$\frac{100 \text{ kg } CO_2 \mid 1 \text{ kmol } CO_2}{\text{h} \mid 44.0 \text{ kg } CO_2} = 2.27 \frac{\text{kmol } CO_2}{\text{h}} \tag{3.3-3}$$

Si la corriente de salida de un reactor químico contiene CO_2 que fluye a una velocidad de 850 lb-mol/min, la velocidad de flujo másico correspondiente es

$$\frac{850 \text{ lb-moles } CO_2 \mid 44.0 \text{ lb}_m CO_2}{\text{min} \mid \text{lb-mol } CO_2} = 37{,}400 \frac{\text{lb}_m CO_2}{\text{min}} \tag{3.3-4}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuánto es un mol de una especie de peso molecular *M*, en términos de: (a) el número de moléculas; (b) la masa?
2. ¿Cuánto es una tonelada-mol de una especie?
3. ¿Cuántas lb-mol y lb_m de (a) H_2 y (b) H contiene una lb-mol de H_2O?
4. ¿Cuántos gramos-mol de C_3H_8 contienen 2 kmol de esta sustancia?
5. Se alimenta a un reactor con 100 kilogramos de hidrógeno molecular (H_2) por hora. ¿Cuál es la velocidad de flujo molar de esta corriente en gramos-mol/hora?

3.3b Fracción másica, fracción molar y peso molecular promedio

Algunas veces, las corrientes de proceso contienen una sola sustancia, pero es más frecuente que contengan mezclas de líquidos o gases, o soluciones con uno o más solutos en un solvente líquido.

Los siguientes términos pueden emplearse para definir la composición de una mezcla de sustancias, que incluye a la especie A:

Fracción másica:
$$x_A = \frac{\text{masa de A}}{\text{masa total}} \left(\frac{\text{kg A}}{\text{kg total}} \text{ o } \frac{\text{g A}}{\text{g total}} \text{ o } \frac{\text{lb}_m \text{ A}}{\text{lb}_m \text{ total}} \right) \tag{3.3-5}$$

Fracción molar:
$$y_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{total de moles}} \left(\frac{\text{kmol A}}{\text{kmol}} \text{ o } \frac{\text{mol A}}{\text{mol}} \text{ o } \frac{\text{lb} - \text{moles A}}{\text{lb} - \text{mol}} \right) \tag{3.3-6}$$

El **porcentaje por masa** de A es $100x_A$, y el **porcentaje molar** de A es $100y_A$.

EJEMPLO 3.3-2

Conversiones usando fracciones másicas y molares

Una solución contiene 15% de A por masa ($x_A = 0.15$) y 20 mol% de B ($y_B = 0.20$).

1. Calcule la masa de A en 175 kg de la solución.

$$\frac{175 \text{ kg solución}}{} \left| \frac{0.15 \text{ kg A}}{\text{kg solución}} \right. = \boxed{26 \text{ kg A}}$$

2. Calcule la velocidad de flujo másico de A en una corriente de la solución que fluye a una velocidad de 53 lb_m/h.

$$\frac{53 \text{ lb}_m}{\text{h}} \left| \frac{0.15 \text{ lb}_m \text{ A}}{\text{lb}_m} \right. = \boxed{8.0 \frac{\text{lb}_m \text{ A}}{\text{h}}}$$

(Si una unidad de masa o molar —como lb_m en 53 lb_m/h— no va seguida por el nombre de una especie, debe considerarse que la unidad se refiere a la mezcla total o a la solución y no a un componente específico.)

3. Calcule la velocidad de flujo molar de B en una corriente que fluye a una velocidad de 1000 mol/min.

$$\frac{1000 \text{ mol}}{\text{min}} \left| \frac{0.20 \text{ mol B}}{\text{mol}} \right. = \boxed{200 \frac{\text{mol B}}{\text{min}}}$$

4. Calcule la velocidad de flujo total de la solución que corresponde a una velocidad de flujo molar de 28 kmol B/s.

$$\frac{28 \text{ kmol B}}{\text{s}} \left| \frac{1 \text{ kmol solución}}{0.20 \text{ kmol B}} \right. = \boxed{140 \frac{\text{kmol solución}}{\text{s}}}$$

5. Calcule la masa de la solución que contiene 300 lb_m de A.

$$\frac{300 \text{ lb}_m \text{ A}}{} \left| \frac{1 \text{ lb}_m \text{ solución}}{0.15 \text{ lb}_m \text{ A}} \right. = \boxed{2000 \text{ lb}_m \text{ solución}}$$

Observe que *el valor numérico de una fracción másica o una fracción molar no depende de las unidades de masa del numerador y el denominador, siempre y cuando estas unidades sean las mismas*. Si la fracción másica del benceno (C_6H_6) en una mezcla es 0.25, entonces $x_{C_6H_6}$ es igual a 0.25 kg C_6H_6/kg totales, 0.25 g C_6H_6/g totales, 0.25 lb_m C_6H_6/lb_m totales, etcétera.

Un conjunto de fracciones másicas puede transformarse en otro equivalente de fracciones molares si: (a) se toma como **base de cálculo** una masa de la mezcla (p. ej., 100 kg o 100 lb_m); (b) se usan las fracciones másicas conocidas para calcular la masa de cada componente en la cantidad base y convirtiendo estas masas a moles; y (c) se determina la proporción de moles de cada componente respecto al número total de moles. Se sigue un procedimiento análogo para transformar fracciones molares a fracciones másicas, el cual sólo difiere en que se toma un número total de moles como base para el cálculo (p. ej., 100 mol o 100 lb-mol).

EJEMPLO 3.3-3

Conversión de una composición por masa a una molar

Una mezcla de gases tiene la siguiente composición por masa:

O_2	16%	($x_{O_2} = 0.16$ g O_2/g total)
CO	4.0%	
CO_2	17%	
N_2	63%	

¿Cuál es su composición molar?

SOLUCIÓN ***Base: 100 g de la mezcla***

Una manera conveniente de llevar a cabo los cálculos es construyendo una tabla.

Componente i	Fracción másica x_i (*g i/ g*)	Masa (g) $m_i = x_i m_{total}$	Peso molecular M_i (g/mol)	Moles $n_i = m_i/M_i$	Fracción molar $y_i = n_i/n_{total}$
O_2	0.16	16	32	0.500	0.150
CO	0.04	4	28	0.143	0.044
CO_2	0.17	17	44	0.386	0.120
N_2	0.63	63	28	2.250	0.690
Total	1.00	100		3.279	1.000

La masa de una especie es el producto de la fracción másica de dicha especie por la masa total (tomando como base 100 g). El número de moles de una especie es la masa de ésta dividida entre su peso molecular. Por último, la fracción molar de una especie es el número de moles de ésta dividido entre el número total de moles (3.279 mol).

El **peso molecular promedio** (o peso molecular medio) de una mezcla, $\overline{M}$ (kg/kmol, lb_m/lb-mol, etc.), es la relación entre la masa de una muestra de la mezcla (m_t) y el número de moles de todas las especies (n_t) que contiene dicha muestra. Si y_i es la fracción molar del *i*-ésimo componente de la mezcla y M_i es el peso molecular de este componente, entonces,

$$\overline{M} = y_1 M_1 + y_2 M_2 + \cdots = \sum_{\substack{\text{todos los} \\ \text{componentes}}} y_i M_i \tag{3.3-7}$$

(*Ejercicio:* derive la ecuación 3.3-7 tomando como base 1 mol de la mezcla y calculando m_t por el procedimiento del ejemplo 3.3-3.) Si x_i es la fracción másica del *i*-ésimo componente, se tiene

$$\frac{1}{\overline{M}} = \frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \cdots = \sum_{\substack{\text{todos los} \\ \text{componentes}}} \frac{x_i}{M_i} \tag{3.3-8}$$

(Compruébelo.)

EJEMPLO 3.3-4 ***Cálculo del peso molecular promedio***

Calcule el peso molecular promedio del aire partiendo de: (1) su composición molar aproximada de 79% N_2, 21% O_2, y (2) una composición aproximada por masa de 76.7% N_2, 23.3% O_2.

SOLUCIÓN **1.** Por la ecuación 3.3-7, si $y_{N_2} = 0.79$, $y_{O_2} = 0.21$,

$$\overline{M} = y_{N_2} M_{N_2} + y_{O_2} M_{O_2}$$

$$= \frac{0.79 \text{ kmol } N_2}{\text{kmol}} \left| \frac{28 \text{ kg } N_2}{\text{kmol}} \right. + \frac{0.21 \text{ kmol } O_2}{\text{kmol}} \left| \frac{32 \text{ kg } O_2}{\text{kmol}} \right.$$

$$= \boxed{29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \left(= 29 \frac{\text{lb}_m}{\text{lb–mol}} = 29 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

2. De la ecuación 3.3-8,

$$\frac{1}{\overline{M}} = \frac{0.767 \text{ g } N_2/\text{g}}{28 \text{ g } N_2/\text{mol}} + \frac{0.233 \text{ g } O_2/\text{g}}{32 \text{ g } O_2/\text{mol}} = 0.035 \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\overline{M} = 29 \text{ g/mol}}$$

Nota: el aire contiene pequeñas cantidades de dióxido de carbono, argón y otros gases que no se tomaron en cuenta en estos cálculos, ya que su presencia no afecta de manera significativa el valor calculado de $\overline{M}$.

AUTOEVALUACIÓN

1. El peso molecular aproximado del hidrógeno atómico es 1, y el del bromo atómico es 80. Diga cuál es (a) la fracción másica y (b) la fracción molar del bromo en el HBr puro.
2. Si 100 lb_m/min de A ($M_A = 2$) y 300 lb_m/min de B ($M_B = 3$) fluyen por una tubería, ¿cuáles son las fracciones másicas y molares de A y B, la velocidad de flujo másico de A, la velocidad de flujo molar de B, la velocidad de flujo másico total y la velocidad de flujo molar total de la mezcla?

3.3c Concentración

La **concentración másica** de un componente en una mezcla o solución es la masa de este componente por unidad de volumen de la mezcla (g/cm^3, lb_m/ft^3, kg/in.^{3},...). La **concentración molar** de un componente es el número de moles de éste por unidad de volumen de la mezcla (kmol/m^3, lb-mol/ft^3,...). La **molaridad** de una solución es el valor de la concentración molar del soluto expresado en gramos/mol de soluto/litro de solución (por ejemplo, una solución 2 molar de A contiene 2 mol A/litro de solución).

La concentración de una sustancia en una mezcla o solución puede emplearse como factor de conversión para relacionar la masa (o los moles) de un componente en una muestra de la mezcla con el volumen de la muestra, o para relacionar la velocidad de flujo másico (o molar) de un componente de una corriente continua con la velocidad total de flujo volumétrico de la corriente. Considere, por ejemplo, una solución 0.02 molar de NaOH (es decir, una solución que contiene 0.02 mol de NaOH/L): 5 L de esta solución contienen

$$\frac{5 \text{ L} \;\Big|\; 0.02 \text{ mol NaOH}}{\;\Big|\; \text{L}} = 0.1 \text{ mol NaOH}$$

y si la corriente de esta solución fluye a una velocidad de 2 L/min, la velocidad de flujo molar del NaOH es

$$\frac{2 \text{ L} \;\Big|\; 0.02 \text{ mol NaOH}}{\text{min} \;\Big|\; \text{L}} = 0.04 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{min}}$$

AUTOEVALUACIÓN Una solución con volumen V(L) contiene n(mol) de un soluto A con peso molecular M_A(g A/mol). En términos de V, n y M_A:

1. ¿Cuál es la concentración molar de A?
2. ¿Cuál es la concentración másica de A?

En términos de C_A(mol A/L) = y c_A(g A/L):

3. ¿Qué volumen de la solución contiene 20 mol de A?
4. ¿Cuál es la velocidad de flujo másico de A en una corriente cuya velocidad de flujo volumétrico es 120 L/h?

EJEMPLO 3.3-5

Conversiones entre las velocidades de flujo másico, molar y volumétrico de una solución

Una solución acuosa 0.50 molar de ácido sulfúrico fluye hacia una unidad de proceso a una velocidad de 1.25 m^3/min. La gravedad específica de la solución es 1.03. Calcule: (1) la concentración másica del H_2SO_4 en kg/m^3, (2) la velocidad de flujo másico del H_2SO_4 en kg/s, y (3) la fracción másica del H_2SO_4.

SOLUCIÓN

1.

$$c_{H_2SO_4}\left(\frac{\text{kg } H_2SO_4}{m^3}\right) = \frac{0.50 \text{ mol } H_2SO_4}{L}\left|\frac{98 \text{ g}}{\text{mol}}\right|\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}}\left|\frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}\right.$$

$$= \boxed{49 \frac{\text{kg } H_2SO_4}{m^3}}$$

2.

$$\dot{m}_{H_2SO_4}\left(\frac{\text{kg } H_2SO_4}{s}\right) = \frac{1.25 \text{ m}^3}{\text{min}}\left|\frac{49 \text{ kg } H_2SO_4}{m^3}\right|\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = \boxed{1.0 \frac{\text{kg } H_2SO_4}{s}}$$

3. La fracción másica del H_2SO_4 es igual a la relación entre la velocidad del flujo másico del H_2SO_4 —la cual conocemos— y la velocidad de flujo másico total, la cual puede calcularse a partir de la velocidad de flujo volumétrico total y la densidad de la solución.

$$\rho_{\text{solución}} = (1.03)\left(\frac{1000 \text{ kg}}{m^3}\right) = 1030 \frac{\text{kg}}{m^3}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_{\text{solución}}\left(\frac{\text{kg}}{s}\right) = \frac{1.25 \text{ m}^3 \text{ solución}}{\text{min}}\left|\frac{1030 \text{ kg}}{m^3 \text{ solución}}\right|\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 21.46 \frac{\text{kg}}{s}$$

$$\Downarrow$$

$$x_{H_2SO_4} = \frac{\dot{m}_{H_2SO_4}}{\dot{m} \text{ solución}} = \frac{1.0 \text{ kg } H_2SO_4/s}{21.46 \text{ kg solución/s}} = \boxed{0.048 \frac{\text{kg } H_2SO_4}{\text{kg solución}}}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Mencione todos los métodos que se le ocurran para medir la concentración de un soluto en una solución. (*Ejemplo:* si el soluto absorbe luz de determinada longitud de onda, se puede hacer pasar a través de la solución un rayo luminoso de esta longitud de onda y medir la fracción de éste que se absorbe.)

3.3d Partes por millón y partes por billón

Las unidades llamadas **partes por millón (ppm)** y **partes por billón (ppb)**[3] se usan para expresar las concentraciones de *trazas de especies* (especies presentes en cantidades mínimas) en mezclas de gases o líquidos. Las definiciones pueden referirse a relaciones de masa (lo cual es común para líquidos) o relaciones molares (que se utilizan con frecuencia para gases) e indican cuántas partes (gramos, moles) de la especie están presentes por millón o por billón (gramos, moles) de partes de la mezcla. Si y_i es la fracción del componente i, entonces, por definición,

$$\text{ppm}_i = y_i \times 10^6 \tag{3.3-9}$$

$$\text{ppb}_i = y_i \times 10^9 \tag{3.3-10}$$

Por ejemplo, suponga que el aire en las cercanías de una planta de energía contiene 15 ppm de SO_2 (15 partes por millón de dióxido de azufre). Suponiendo que se empleó una base molar (lo cual es común para los gases), lo anterior significa que cada millón de moles de aire contiene 15 moles de SO_2 o, de manera equivalente, que la fracción molar de SO_2 en el aire es 15×10^{-6}. En los últimos años, el uso de unidades como las ppm y ppb se ha hecho más común debido al aumento de la preocupación pública sobre la presencia de trazas de especies potencialmente dañinas en el ambiente.

[3]Se emplea la definición estándar americana de billón como 10^9 o 1000 millones, en contraste con la definición inglesa de 10^{12}.

AUTOEVALUACIÓN Se reporta que un líquido constituido por agua casi en su totalidad contiene 125 ppb de fenol (con base en masa).

1. ¿Cuál es la fracción másica de fenol en el líquido?
2. ¿Cuántos miligramos de fenol contiene un kilogramo del líquido?
3. ¿Cuál es la concentración aproximada de fenol en el líquido en g/L?

3.4 PRESIÓN

3.4a Presión de un fluido y cabeza hidrostática

La **presión** es la relación entre una fuerza y el área sobre la cual actúa la misma. En consecuencia, las unidades de presión son unidades de fuerza entre unidades de área (p. ej., N/m^2, $dinas/cm^2$ y $lb_f/in.^2$ o psi). La unidad de presión SI, N/m^2, se llama **pascal** (Pa).

Considere un fluido (gas o líquido) contenido en un recipiente cerrado o que fluye por una tubería, y suponga que, como se ve en la figura 3.4-1, se hace un hoyo de área A en la pared de dicho recipiente. La **presión del fluido** puede definirse como la relación F/A, donde F es la fuerza mínima que tendría que ejercerse sobre un tapón sin fricción colocado en el hoyo para impedir que el fluido escape.

Para explicar el concepto de **presión atmosférica** y discutir los métodos comunes para medir las presiones de fluidos en tanques y tuberías, es preciso introducir una definición adicional de presión del fluido. Suponga que una columna vertical del fluido tiene una altura h(m) y un área de corte transversal uniforme $A(m^2)$. Suponga, además, que el fluido tiene densidad $\rho(kg/m^3)$, y que se ejerce una presión $P_0(N/m^2)$ sobre la superficie superior de la columna. (Vea la figura 3.4-2.) Por definición, la presión P del fluido en la base de la columna —llamada **presión hidrostática** del fluido— es la fuerza F ejercida sobre la base dividida entre el área de la base A. Por tanto, F es igual a la fuerza sobre la superficie superior más el peso del fluido de la columna. Es sencillo demostrar que:

$$\boxed{P = P_0 + \rho g h} \qquad \textbf{(3.4-1)}$$

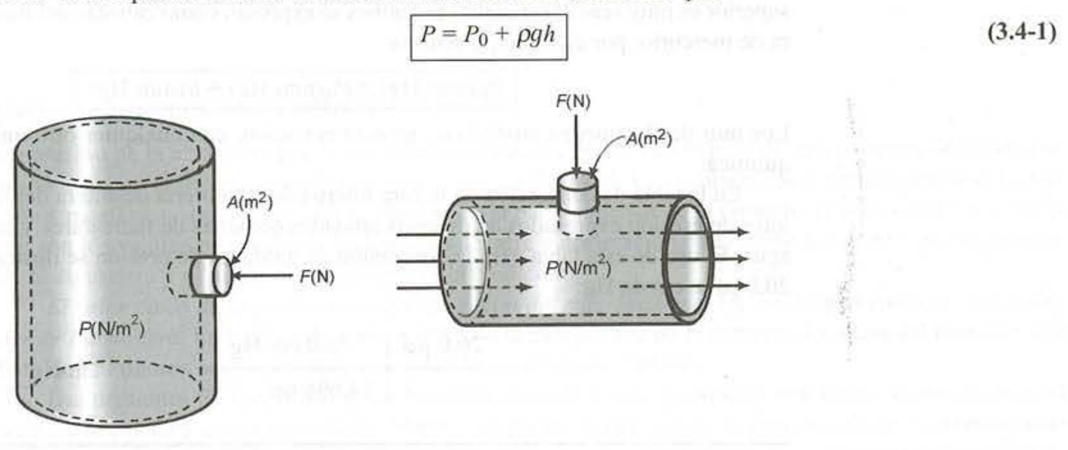


Figura 3.4-1 Presión del fluido en un tanque y en un tubo.

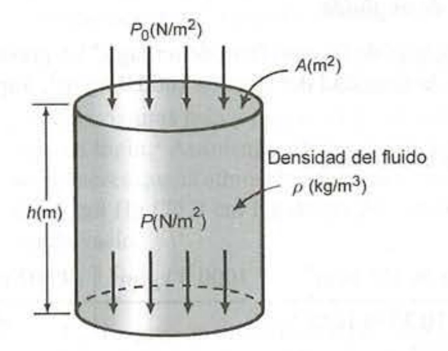


Figura 3.4-2 Presión en la base de una columna de fluido.

(Vea si puede derivar esta ecuación.) Como A no aparece en la ecuación, la fórmula es aplicable para una columna de fluido tan estrecha como un tubo de ensayo o tan amplia como el océano.

Además de expresarse como fuerza por unidad de área, la presión también puede expresarse como la **cabeza** de un fluido dado —es decir, como la altura de una columna hipotética de este fluido que ejercería la presión dada en su base si la presión en la parte superior fuese cero—. Por tanto, es posible hablar de una presión de 14.7 psi o, de manera equivalente, de una presión (o cabeza) de 33.9 ft de agua (33.9 ft H_2O) o 76 cm de mercurio (76 cm Hg). *La equivalencia entre una presión P (fuerza/área) y la cabeza correspondiente P_h (altura del fluido) se indica en la ecuación* 3.4-1 *con* $P_0 = 0$:

$$P\left(\frac{\text{fuerza}}{\text{área}}\right) = \rho_{\text{fluido}}\ g\ P_h(\text{cabeza del fluido}) \tag{3.4-2}$$

EJEMPLO 3.4-1

Cálculo de la presión como cabeza de fluido

Exprese una presión de 2.00×10^5 Pa en términos de mm Hg.

SOLUCIÓN

Despeje P_h(mm Hg) en la ecuación 3.4-2, suponiendo que $g = 9.807$ m/s^2 y observando que la densidad del mercurio es 13.6×1000 kg/m^3 = 13 600 kg/m^3.

$$P_h = \frac{P}{\rho_{\text{Hg}} g}$$

$$= \frac{2.00 \times 10^5\ \text{N}}{\text{m}^2} \bigg| \frac{\text{m}^3}{13{,}600\ \text{kg}} \bigg| \frac{\text{s}^2}{9.807\ \text{m}} \bigg| \frac{1\ \text{kg·m/s}^2}{\text{N}} \bigg| \frac{10^3\ \text{mm}}{\text{m}} = \boxed{1.50 \times 10^3\ \text{mm Hg}}$$

La relación entre la presión en la base de una columna de fluido de altura h y la presión en la parte superior es muy sencilla si dichas presiones se expresan como cabezas del fluido dado; si la columna fuera de mercurio, por ejemplo, se tendría:

$$\boxed{P_h(\text{mm Hg}) = P_0(\text{mm Hg}) + h(\text{mm Hg})} \tag{3.4-3}$$

Los mm de Hg pueden sustituirse, en esta ecuación, con cualquier otra unidad de longitud y especie química.

En la tabla de conversión en la cara interna de la cubierta delantera del libro hay una lista de los valores de presión expresados en diversas unidades comunes de fuerza/área y como cabezas de mercurio y agua. El uso de esta tabla para la conversión de unidades de presión se ilustra mediante la conversión de 20.0 psi a cm de Hg:

$$\frac{20.0\ \text{psi}}{} \bigg| \frac{76.0\ \text{cm Hg}}{14.696\ \text{psi}} = 103\ \text{cm Hg}$$

EJEMPLO 3.4-2

Presión por debajo de la superficie de un fluido

¿Cuál es la presión a 30.0 m por debajo de la superficie de un lago? La presión atmosférica (la presión en la superficie) es 10.4 m H_2O, y la densidad del agua es 1000.0 kg/m^3. Suponga que g tiene un valor de 9.807 m/s^2.

SOLUCIÓN

Primero la forma difícil, aplicando la ecuación 3.4-1:

$$P_h = P_0 + \rho g h$$

$$\Downarrow$$

$$P_h = \frac{10.4\ \text{m H}_2\text{O}}{} \bigg| \frac{1.013 \times 10^5\ \text{N/m}^2}{10.33\ \text{m H}_2\text{O}} + \frac{1000.0\ \text{kg/m}^3}{} \bigg| \frac{9.807\ \text{m}}{\text{s}^2} \bigg| \frac{30.0\ \text{m}}{} \bigg| \frac{1\ \text{N}}{1\ \text{kg·m/s}^2}$$

$$= \boxed{3.96 \times 10^5\ \text{N/m}^2\ (\text{Pa})}$$

o bien,

$$\boxed{P_h = 396 \text{ kPa}}$$

A continuación, el método fácil, con la ecuación 3.4-3:

$$P_h = 10.4 \text{ m } H_2O + 30.0 \text{ m } H_2O = \boxed{40.4 \text{ m } H_2O}$$

(Compruebe que las dos presiones calculadas sean equivalentes.)

Nota: en adelante, emplearemos una P sin subíndice para denotar la presión expresada como (fuerza/área) o como la cabeza de un fluido.

AUTOEVALUACIÓN

1. Defina (a) la presión de un fluido que corre por una tubería, (b) la presión hidrostática, y (c) la cabeza de un fluido correspondiente a una presión dada.
2. Considere el tanque de la figura 3.4-1. ¿Dependerá la presión sobre el tapón de la altura a la cual se encuentra la abertura en el tanque? (*Indicación:* Sí.) ¿Por qué? ¿Esperaría que la presión en la parte superior fuese muy distinta de la presión en la parte inferior si el fluido fuera aire? ¿Qué hay del agua? ¿Y del mercurio?
3. Suponga que la presión en el tanque de la figura 3.4-1 es 1300 mm Hg. ¿Indica algo este dato respecto a la altura del tanque? Si le dieran el área del orificio (p. ej., 4 cm^2), ¿cómo calcularía la fuerza necesaria para mantener el tapón en el hoyo?
4. Suponga que la presión en un punto dentro de una columna de mercurio en un tubo es 74 mm Hg. ¿Cuál es la presión 5 mm por debajo de este punto? (Si tarda más de un segundo en responder este problema, es probable que lo haya resuelto mal.)

3.4b Presiones atmosférica, absoluta y manométrica

La presión de la atmósfera puede considerarse como la presión en la base de una columna de fluido (aire) ubicada en el punto de medición (p. ej., a nivel del mar). La ecuación 3.4-1 permite calcular la presión atmosférica, suponiendo que la presión en la parte superior de la columna (P_0) es igual a 0 y que ρ y g son los valores promedio de la densidad del aire y aceleración de la gravedad entre la parte superior de la atmósfera y el punto donde se realiza la medición.

El valor típico de la presión atmosférica a nivel del mar, 760.0 mm Hg, se designó como presión estándar de 1 atmósfera. En la tabla de conversiones de la cara interna de la cubierta delantera del libro hay una lista de los valores equivalentes de esta presión en diversas unidades.

Las presiones de fluido mencionadas hasta ahora han sido **presiones absolutas**, ya que la presión cero corresponde a un vacío perfecto. Muchos dispositivos para medir la presión señalan la **presión manométrica** del fluido, o la presión en relación con la presión atmosférica. Una presión manométrica de cero indica que la presión absoluta del fluido es igual a la presión atmosférica. La relación para hacer conversiones entre la presión absoluta y la manométrica es

$$\boxed{P_{\text{absoluta}} = P_{\text{manométrica}} + P_{\text{atmosférica}}} \quad \textbf{(3.4-4)}$$

Las abreviaturas psia y psig se emplean de manera común para denotar la presión absoluta y la manométrica en $lb_f/in.^2$ Asimismo, es común referirse a las presiones manométricas negativas (presiones absolutas menores que la atmosférica) como cantidades positivas de vacío: por ejemplo, la presión manométrica de –1 cm Hg (75.0 cm Hg de presión absoluta si la atmosférica es 76.0 cm Hg) también se denomina 1 cm de vacío.

AUTOEVALUACIÓN

1. La presión atmosférica, ¿es siempre igual a 1 atm?
2. ¿Qué es la presión absoluta? ¿Y la manométrica?

3. La presión manométrica de un gas es –20 mm Hg en un punto donde la presión atmosférica es 755 mm Hg. ¿De qué otra manera se puede expresar la presión de un gas en términos de mm Hg? (Mencione dos valores.)
4. Una columna de mercurio está abierta y en contacto con la atmósfera un día en el cual la presión atmosférica es 29.9 in. Hg. ¿Cuál será la presión manométrica 4 pulgadas por debajo de la superficie? ¿Y la presión absoluta? (Dé las respuestas en in. Hg.)

3.4c Medición de la presión de un fluido

El Manual de Perry del Ingeniero Químico (pp. 8-47 a 8-48) clasifica los dispositivos para medir la presión como sigue:

- métodos de elemento elástico —calibradores de Bourdon, fuelles o diafragmas
- métodos de columna de líquido —manómetros
- métodos eléctricos —manómetros de tensión, transductores piezorresistivos y transductores piezoeléctricos.

Limitaremos nuestra discusión a los calibradores de Bourdon y los manómetros, pero reconocemos la importancia de otros métodos como los sensores de proceso modernos.

El dispositivo mecánico más común para medir la presión es el **calibrador de Bourdon**, el cual es un tubo hueco cerrado en un extremo y doblado en forma de C. El extremo abierto del tubo queda expuesto al fluido cuya presión se desea medir. Conforme la presión aumenta, el tubo tiende a enderezarse, haciendo girar a una manecilla unida al tubo. La posición de la manecilla sobre una carátula calibrada señala la presión *manométrica* del fluido. La figura 3.4-3 muestra el esquema de un calibrador de Bourdon.

Los calibradores de Bourdon se emplean para medir presiones de fluidos desde el vacío casi perfecto hasta cerca de 7000 atm. Los **manómetros** permiten obtener mediciones más exactas de presiones menores de 3 atm.

El manómetro es un tubo en forma de U parcialmente lleno con un fluido de densidad conocida (el **fluido manométrico**). Al exponer los extremos del tubo a distintas presiones, el nivel de campo desciende en el brazo de alta presión y aumenta en el de baja presión. La diferencia entre las presiones puede calcularse midiendo la diferencia entre los niveles de líquido en cada brazo.

Los manómetros se usan de distintas maneras, como se muestra en la figura 3.4-4. En cada diagrama, la presión P_1 es mayor que la presión P_2.

La figura 3.4-4*a* muestra un **manómetro de extremo abierto**: uno de sus extremos está expuesto a un líquido cuya presión se desea medir, y el otro está en contacto con la atmósfera. La figura 3.4-4*b* representa un **manómetro diferencial**, el cual se utiliza para medir la diferencia de presión entre dos puntos en una línea de proceso. En la figura 3.4-4*c* se ve un **manómetro de extremo sellado**, que presenta un cuasivacío en el extremo cerrado. (Parte del líquido se evapora hacia el espacio vacío, evitando así que exista un vacío perfecto.) Al exponer el brazo abierto de un manómetro de extremo sellado a la atmósfera ($P_1 = P_{atm}$), el dispositivo funciona como **barómetro**.

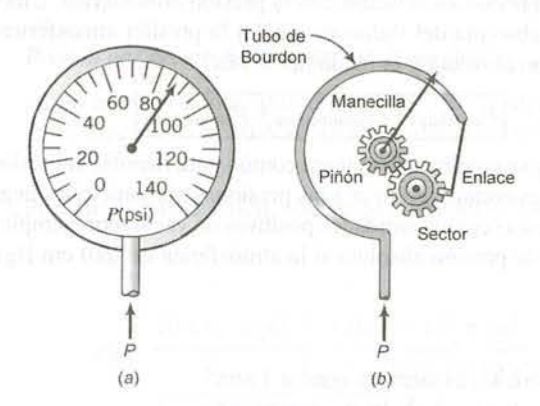


Figura 3.4-3 Calibrador de Bourdon.

P_1 $P_2 = P_{atm}$ Fluido manométrico P_1 P_2 P_1 $P_2 \approx 0$

(*a*) De extremo abierto (*b*) Diferencial (*c*) De extremo sellado

Figura 3.4-4 Manómetros.

La fórmula que relaciona la diferencia de presión $P_1 - P_2$ con la diferencia en los niveles de líquido de un manómetro, se basa en el principio de que la presión de dicho líquido debe ser la misma en dos puntos cualesquiera que se encuentren a la misma altura en un fluido continuo. En particular, *la presión a la altura de la superficie más baja del fluido del manómetro es la misma en ambos brazos*. (Vea la figura 3.4-5.) Al escribir e igualar expresiones para las presiones en los puntos (*a*) y (*b*) de la figura 3.4-5, se obtiene la ecuación manométrica general

Ecuación manométrica general:

$$P_1 + \rho_1 g d_1 = P_2 + \rho_2 g d_2 + \rho_f g h \tag{3.4-5}$$

En un manómetro diferencial, los fluidos 1 y 2 son iguales, y en consecuencia $\rho_1 = \rho_2 = \rho$. En este caso, la ecuación manométrica general se reduce a

Ecuación manométrica diferencial:

$$P_1 - P_2 = (\rho_f - \rho)gh \tag{3.4-6}$$

Si cualquiera de los fluidos 1 o 2 es un gas a presión moderada (p. ej., si un brazo está abierto a la atmósfera), la densidad de este fluido es de 100 a 1000 veces menor que la del fluido del manómetro, de modo que el término $\rho g d$ correspondiente en la ecuación 3.4-5 es despreciable. Si *ambos* fluidos son gases, entonces la ecuación se transforma en

$$P_1 - P_2 = \rho_f g h$$

y si P_1 y P_2 se expresan como cabezas del fluido manométrico, entonces

Fórmula manométrica para los gases:

$$P_1 - P_2 = h \tag{3.4-7}$$

Si P_2 es la presión atmosférica, entonces la presión manométrica en el punto 1 es simplemente la diferencia entre los niveles del fluido manométrico.

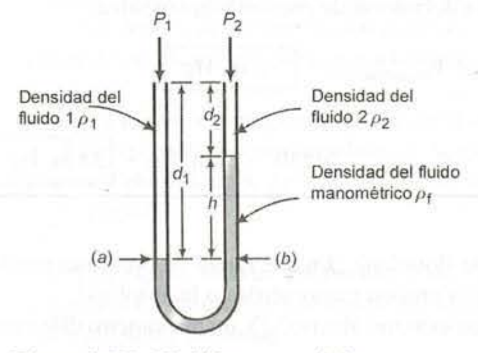
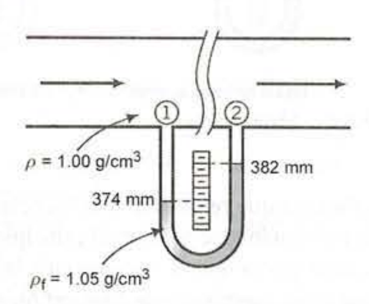


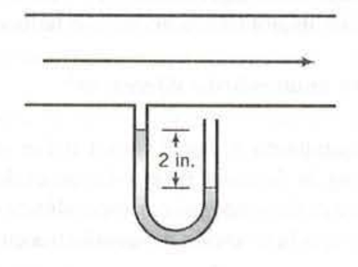
Figura 3.4-5 Variables manométricas.

EJEMPLO 3.4-3 ***Medición de la presión con manómetros***

1. Se emplea un manómetro diferencial para medir la caída de presión entre dos puntos en una línea de proceso que contiene agua. La gravedad específica del fluido manométrico es 1.05. A continuación se muestran los niveles medidos en cada brazo. Calcule la caída de presión entre los puntos 1 y 2 en dinas/cm^2.



2. La presión de un gas extraído a través de una tubería mediante una bomba de vacío se mide con un manómetro de mercurio de extremo abierto, y se obtiene una lectura de –2 in. ¿Cuál es la presión manométrica del gas en pulgadas de mercurio? ¿Cuál es su presión absoluta si P_{atm} = 30 in. Hg?



SOLUCIÓN

1. $h = (382 - 374)$ mm = 8 mm. Por la ecuación 3.4-6,

$$P_1 - P_2 = (\rho_f - \rho)gh$$

$$= \frac{(1.05 - 1.00)\text{ g}}{\text{cm}^3}\left|\frac{980.7\text{ cm}}{\text{s}^2}\right|\frac{1\text{ dina}}{1\text{ g}\cdot\text{cm/s}^2}\left|\frac{8\text{ mm}}{}\right|\frac{1\text{ cm}}{10\text{ mm}}$$

$$= \boxed{\frac{40\text{ dinas}}{\text{cm}^2}}$$

2. De la ecuación 3.4-7 y la definición de presión manométrica,

$$P_1 - P_{atm} = \text{P}_{\text{manométrica}} = \boxed{-2\text{ in. Hg}}$$

$$\Downarrow$$

$$P_1 = P_{atm} + P_{\text{manométrica}} = (30 - 2)\text{ in. Hg} = \boxed{28\text{ in. Hg}}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es un calibrador de Bourdon? ¿En qué rango de presiones puede utilizarse? Si se calibra en forma normal, ¿mide la presión manométrica o la absoluta?
2. ¿Qué es un manómetro de extremo abierto? ¿Y un manómetro diferencial? ¿Y un manómetro de extremo sellado?

3. Diga si las siguientes afirmaciones son falsas o verdaderas:
   (a) Un manómetro de extremo abierto proporciona una lectura directa de la presión manométrica de un gas.
   (b) Un manómetro de extremo sellado proporciona una lectura directa de la presión absoluta de un gas, siempre y cuando la presión del gas en el extremo sellado sea despreciable.
   (c) La lectura de un manómetro diferencial no depende de la densidad del líquido en la tubería, sino sólo de la densidad del fluido manométrico.
4. La presión de un gas en una tubería se mide con un manómetro de mercurio de extremo abierto. El nivel de mercurio en el brazo conectado con la tubería es 14 mm *más alto* que el del brazo abierto. ¿Cuál es la presión manométrica para el gas en la tubería?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Piense en varios dispositivos que puedan usarse para medir las presiones de fluidos; sea tan imaginativo como pueda. (*Ejemplo:* llene un globo calibrado con el gas a la presión que se va a medir y mida el diámetro final del globo.)

3.5 TEMPERATURA

La temperatura de una sustancia en determinado estado de agregación (sólido, líquido o gas) es una medida de la energía cinética promedio de sus moléculas. Debido a que es imposible medir esta energía de manera directa, la temperatura debe determinarse en forma indirecta midiendo alguna propiedad física de la sustancia cuyo valor dependa de la temperatura de manera conocida. Estas propiedades, y los dispositivos para medir la temperatura que se basan en ellas, incluyen la resistencia eléctrica de un conductor (**termómetro de resistencia**), el voltaje de la unión de dos metales distintos (**termopar**), los espectros de radiación emitida (**pirómetro**) y el volumen de una masa fija de fluido (**termómetro**).

Las escalas de temperatura pueden definirse en términos de cualquiera de estas propiedades, o con base en fenómenos físicos como la congelación y la fusión, que se dan a temperaturas y presiones dadas. Por ejemplo, se puede hacer referencia a "la temperatura a la cual la resistividad de un alambre de cobre es 1.92×10^{-6} ohms/cm^3" o a "la temperatura situada a dos terceras partes de la distancia entre el punto de ebullición del agua a 1 atm y el punto de fusión del NaCl".

Además de estas escalas físicas, es conveniente contar con una escala simple de temperatura de tipo numérico —entre otros motivos para no tener que usar 25 palabras con el fin de referirse al valor de una sola temperatura—. Una escala definida de temperatura se obtiene asignando en forma arbitraria valores numéricos a dos temperaturas medibles de manera reproducible; por ejemplo, asignan el valor de 0 al punto de congelación del agua y el valor de 100 a su punto de ebullición a 1 atm. Los valores asignados especifican la escala por completo, ya que además de ubicar los dos puntos establecen que la longitud de un intervalo unitario de temperatura (llamado **grado**) es $\frac{1}{100}$ de la distancia entre los dos puntos de referencia en la escala.

Las dos escalas de temperatura más comunes se definen utilizando el punto de congelación (T_f) y el punto de ebullición (T_b) del agua a una presión de 1 atm.

Escala Celsius (o centígrada): A T_f se el asigna un valor de 0°C, y a T_b se le asigna un valor de 100°C. En esta escala, el ***cero absoluto*** (en teoría, la temperatura más baja en la naturaleza) es –273.15°C.

Escala Fahrenheit: A T_f se le asigna un valor de 32°F y a T_b un valor de 212°F. El cero absoluto es −459.67°F.

Las escalas **Kelvin** y **Rankine** se definen de manera tal, que el cero absoluto tiene un valor de 0 y el tamaño de un grado es el mismo que el de los grados Celsius (escala Kelvin) o el de los grados Fahrenheit (escala Rankine).

Las siguientes relaciones pueden emplearse para transformar una temperatura expresada en una escala unitaria definida en su equivalente en otra escala:

$$T(K) = T(°C) + 273.15 \quad (3.5\text{-}1)$$

$$T(°R) = T(°F) + 459.67 \quad (3.5\text{-}2)$$

$$T(°R) = 1.8T(K) \quad (3.5\text{-}3)$$

$$T(°F) = 1.8T\,(°C) + 32 \quad (3.5\text{-}4)$$

Las expresiones de este tipo siempre tienen la forma de la ecuación lineal ($y = ax + b$). Si ($°A$) y ($°B$) representan dos unidades cualesquiera de temperatura, para derivar la ecuación para $T(°B)$ en términos de $T(°A)$ es necesario conocer valores equivalentes en cada escala de las dos temperaturas —por ejemplo, T_1 y T_2—. Entonces,

1. Se escribe $T(°B) = aT(°A) + b$.
2. Se sustituye $T_1(°B)$ y $T_1(°A)$ en la ecuación —se tiene entonces una ecuación con dos incógnitas (a y b)—. Se sustituye T_2(°B) y $T_2(°A)$ para obtener una segunda ecuación con estas dos incógnitas y se resuelve para a y b.

EJEMPLO 3.5-1 ***Derivación de una fórmula para convertir temperaturas***

Derive la ecuación 3.5-4 para T(°F) en términos de T(°C). Use T_1 = 0°C (32°F) y T_2 = 100°C (212°F).

SOLUCIÓN

$$T(°F) = aT(°C) + b$$

Sustituyendo T_1: $32 = (a)(0) + b \implies b = 32$

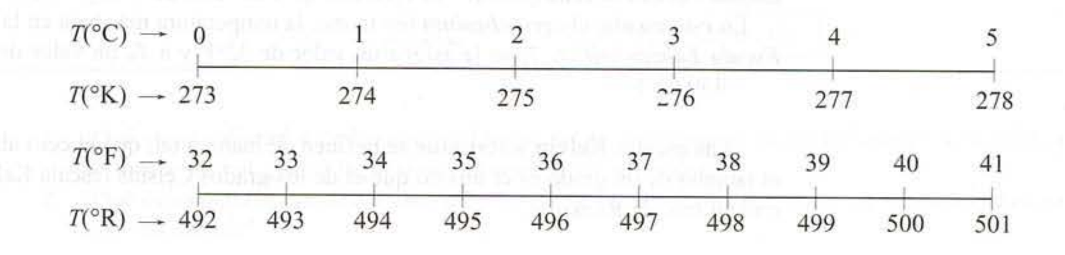
Sustituyendo T_2: $212 = (a)(100) + 32 \implies a = 1.8$

$$\Downarrow$$

$$T\,(°F) = 1.8T(°C) + 32$$

Un grado constituye tanto una temperatura como un intervalo de temperatura, hecho que suele provocar confusiones. Considérese el intervalo de temperatura de 0°C a 5°C. Hay nueve grados Fahrenheit y nueve grados Rankine en dicho intervalo y sólo cinco grados Celsius y cinco Kelvin. En consecuencia, un intervalo de un grado Celsius o uno Kelvin contiene 1.8 grados Fahrenheit o Rankine, lo cual conduce a los siguientes factores de conversión:

$$\frac{1.8°F}{1°C}, \frac{1.8°R}{1\ K}, \frac{1°F}{1°R}, \frac{1°C}{1\ K} \quad (3.5\text{-}5)$$



Nota: *Estos factores de conversión se refieren a intervalos de temperatura, no a temperaturas.*[4] Por ejemplo, para encontrar el número de grados Celsius entre 32°F y 212°F se puede decir que

$$\Delta T(°C) = \frac{(212 - 32)°F}{} \bigg| \frac{1°C}{1.8°F} = 100°C$$

pero para encontrar la temperatura Celsius que corresponde a 32°F se debe usar la ecuación 3.5-4; no es posible decir que

$$T(°C) = \frac{32°F}{} \bigg| \frac{1°C}{1.8°F}$$

Una temperatura → 32°F; Un intervalo de temperatura → 1.8°F

AUTOEVALUACIÓN

1. Suponga que le dan un tubo de vidrio que contiene mercurio pero sin marcas de ninguna escala, y nada más le proporcionan un vaso de precipitados con agua, un congelador, y un mechero de Bunsen para trabajar. ¿Cómo calibraría el termómetro para obtener lecturas en °C?
2. ¿Qué es más caliente, 1°C o 1°F?
3. ¿Qué refleja un mayor cambio de temperatura, un aumento de 1°C o de 1°F?

EJEMPLO 3.5-2 ***Conversión de temperaturas***

Considere el intervalo de 20°F a 80°F.

1. Calcule las temperaturas equivalentes en °C y el intervalo entre ellas.
2. Calcule de modo directo el intervalo en °C entre las temperaturas.

SOLUCIÓN

1. Por la ecuación 3.5-4,

$$T(°C) = \frac{T(°F) - 32}{1.8}$$

de modo que

$$T_1(20°F) = \left(\frac{20 - 32}{1.8}\right) °C = -6.7°C$$

$$T_2(80°F) = \left(\frac{80 - 32}{1.8}\right) °C = 26.6°C$$

y

$$T_2 - T_1 = (26.6 - (-6.7))°C = 33.3°C$$

2. Por la ecuación 3.5-5,

$$\Delta T(°C) = \frac{\Delta T(°F)}{} \bigg| \frac{1°C}{1.8°F} = \frac{(80 - 20)°F}{} \bigg| \frac{1°C}{1.8°F} = 33.3°C$$

[4] Algunos autores han propuesto variar la posición del símbolo de grados para indicar si representa una temperatura o un intervalo de temperaturas; es decir, 5°C se refiere a una temperatura de cinco grados Celsius, y 5C° significa un intervalo de cinco grados Celsius. Esta idea, aunque en principio es excelente, no ha tenido mucha aceptación, de modo que cada quien tendrá que hacer la distinción según el contexto en el cual aparezca la unidad.

EJEMPLO 3.5-3 ***Conversiones de temperatura y homogeneidad dimensional***

La capacidad calorífica del amoniaco, definida como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una unidad de masa de amoniaco precisamente un grado a presión constante, en un intervalo limitado de temperaturas, está dada por la expresión

$$C_p\left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_\text{m}\cdot°\text{F}}\right)=0.487+2.29\times10^{-4}T(°\text{F})$$

Determine la expresión para C_p en J/(g·°C) en términos de T(°C).

SOLUCIÓN El °F en las unidades de C_p se refiere a un intervalo de temperatura, mientras que la unidad de T es una temperatura. Conviene realizar el cálculo en dos pasos.

1. Sustituir T(°F) y simplificar la ecuación resultante:

$$C_p\left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_\text{m}\cdot°\text{F}}\right)=0.487+2.29\times10^{-4}[1.8T(°\text{C})+32]$$

$$=0.494+4.12\times10^{-4}T(°\text{C})$$

2. Convertir la unidad del intervalo de temperatura deseado mediante la ecuación 3.5-5:

$$C_p\left(\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot°\text{C}}\right)=[0.494+4.12\times10^{-4}T(°\text{C})]\,\frac{(\text{Btu})}{(\text{lb}_\text{m}\cdot°\text{F})}\,\Big|\,\frac{1.8°\text{F}}{1.0°\text{C}}\,\Big|\,\frac{1\text{ J}}{9.486\times10^{-4}\text{ Btu}}\,\Big|\,\frac{1\text{ lb}_\text{m}}{454\text{ g}}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{C_p\left(\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot°\text{C}}\right)=2.06+1.72\times10^{-3}T(°\text{C})}$$

EJERCICIOS DE CREATIVIDAD

1. Invente varios dispositivos para medir la temperatura. Describa cada dispositivo y diga lo que medirá. (*Ejemplo:* coloque en una habitación un conejillo de Indias sobre una caminadora y mida la velocidad a la cual corre para mantenerse caliente.) (Bueno, ¡*podría* funcionar!)
2. Piense en todas las maneras en que podría usar un bloque sólido como dispositivo para medir la temperatura. (*Ejemplo:* colóquelo en un horno equipado con una ventana y observe el color con el que brilla.)

3.6 RESUMEN

Este capítulo describe cómo se determinan cantidades de material, velocidades de flujo, composiciones, presiones y temperaturas a partir de mediciones directas, o cómo se calculan con base en mediciones y propiedades físicas. También describe cómo efectuar conversiones entre los diferentes métodos para expresar estas variables. Algunos puntos importantes son:

- La *densidad* de una sustancia es la relación entre su masa y su volumen. Por ejemplo, la densidad de la acetona líquida a 20°C es 0.791 g/cm^3, de modo que un centímetro cúbico de acetona líquida a 20°C tiene una masa de 0.791 gramos. La densidad puede considerarse como un factor de conversión entre la masa y el volumen, o entre la velocidad de flujo másico y la velocidad de flujo volumétrico.
- La *gravedad específica* de una sustancia es la relación entre la densidad de ésta y la de un material de referencia (por lo general, agua a 4°C). La tabla B.1 indica las gravedades específicas de diversos líquidos y sólidos, empleando como referencia la densidad del agua líquida a 4°C (1.00 g/cm^3, 1.00 kg/L, 62.43 lb$_\text{m}$/ft^3). La densidad de una sustancia es el producto de su gravedad específica por la densidad de referencia en las unidades deseadas.

- El *peso atómico* de un elemento es la masa de un átomo de dicho elemento en una escala en la que se asigna al ^{12}C una masa de exactamente 12. Los pesos atómicos de los elementos en sus proporciones isotópicas naturales se dan en la tabla de la cara interna en la cubierta posterior del libro. El *peso molecular* de un compuesto es la suma de los pesos atómicos de los átomos que constituyen una molécula de éste.
- Un *gramo-mol* o un *mol* de un compuesto es el peso molecular de éste en gramos; por ejemplo, 1 mol de H_2O tiene una masa de 18.01 gramos. Una *libra/mol* o *lb/mol* es el peso molecular en libras masa; por ejemplo, 1 lb-mol de H_2O tiene una masa de 18.01 lb_m. En consecuencia, el peso molecular del agua puede expresarse como 18.01 g/mol, 18.01 lb_m/lb-mol, etcétera, y es posible usarlo para transformar masas en moles, o velocidades de flujo másico en velocidades de flujo molar y viceversa.
- La *fracción másica* de un componente en una mezcla es la relación entre la masa del componente y la masa total de la mezcla. Si 100 gramos de una mezcla contienen 30 gramos de nitrógeno, la fracción másica del nitrógeno es 0.30 g N_2/g mezcla. (En general, se omite la palabra "mezcla".) La fracción másica también es 0.30 kg N_2/kg y 0.30 lb_m N_2/lb_m, y el *porcentaje por masa* o *porcentaje por peso* del nitrógeno es 30%. La *fracción molar* de un componente se define de manera similar. Si 10.0 kmol de una mezcla contienen 6.0 kmol de metanol, la fracción molar de metanol es 0.60 kmol CH_3OH/kmol (= 0.60 lb-mol CH_3OH/lb-mol), y el porcentaje molar del metanol es 60%.
- El *peso molecular promedio* de una mezcla es la relación entre la masa total y el número total de moles de todas las especies.
- La *concentración de un componente* en una mezcla es la relación entre la masa o los moles de éste respecto al volumen total de la mezcla. La *molaridad* del componente de una solución es la concentración del componente expresada en mol/L.
- La *presión* en determinado punto de un fluido (gas o líquido) es la fuerza por unidad de área que el fluido ejercería sobre la superficie de un plano que atravesara dicho punto. Las unidades estándar de presión de los fluidos son N/m^2, (pascal o Pa) en el sistema SI, dina/cm^2 en el sistema CGS, y lb_f/ft^2 en el sistema americano de ingeniería. La unidad $lb_f/in.^2$ (psi) también es común en el sistema americano de ingeniería.
- La presión en la base de una columna vertical de fluido con densidad ρ y altura h está dada por la expresión

$$P = P_0 + \rho g h \qquad \textbf{(3.4-1)}$$

  donde P_0 es la presión que se ejerce sobre la parte superior de la columna y g es la aceleración de la gravedad. Este resultado da lugar a dos formas para expresar la presión de un fluido: como fuerza por unidad de área (p. ej., $P = 14.7\ lb_f/in.^2$) o como una *cabeza de presión* equivalente, $Ph = P / \rho g$ (p. ej., $P_h = 760$ mm Hg), la altura de una columna del fluido dado con presión cero en la parte superior que ejercería la presión que se especifica en la parte inferior.
- La atmósfera terrestre puede considerarse como una columna de fluido con presión cero en la parte superior. La presión de fluido en la base de esta columna es la *presión atmosférica* o *barométrica*, P_{atm}. Aunque la presión atmosférica varía con la altitud y las condiciones climáticas, su valor a nivel del mar siempre es cercano a $1.01325 \times 10^5\ N/m^2$ (= 14.696 $lb_f/in.^2$ = 760 mm Hg). Este valor de presión se ha designado como *1 atmósfera*. En la cara interna de la cubierta delantera del libro se incluyen otros equivalentes de 1 atm en diversas unidades.
- La *presión absoluta* de un fluido es su presión con relación a un vacío perfecto ($P = 0$). La *presión manométrica* es la presión en relación con la presión atmosférica: $P_{manométrica} = P_{abs} - P_{atm}$. Los manómetros comunes para determinar la presión, como el de Bourdon y el de extremo abierto, permiten obtener una lectura directa de la presión manométrica. Si la presión atmosférica no puede obtenerse del reporte metereológico o de una lectura manométrica, por lo general es razonable suponer que P_{atm} = 1 atm al efectuar conversiones entre la presión absoluta y la manométrica.
- Las *escalas de temperatura* se obtienen asignando valores numéricos a dos temperaturas experimentalmente reproducibles. Por ejemplo, la escala Celsius se obtiene asignando un valor de 0°C al punto de congelación del agua pura a 1 atm y un valor de 100°C al punto de ebullición del agua pura a 1 atm. En consecuencia, al decir 40°C se indica, de manera abreviada, "la temperatura a 40% de distancia entre el punto de congelación del agua a 1 atm y el punto de ebullición del agua a 1 atm".
- Las cuatro escalas de temperatura más comunes son Celsius (°C), Fahrenheit (°F), y las de temperatura absoluta Kelvin (K) y Rankine (°R). Las temperaturas expresadas en alguna de estas escalas se pueden transformar a las temperaturas equivalentes en otra escala mediante las ecuaciones 3.5-1 a 3.5-4.

- Las temperaturas no deben confundirse con los intervalos de temperatura. Por ejemplo, una temperatura de 10°C equivale a una de 50°F (según la ecuación 3.5-4), pero un intervalo de temperatura de 10°C (p. ej., el intervalo entre $T = 10°C$ y $T = 20°C$), equivale a uno de 18°F (el intervalo entre 50°F y 68°F). Un intervalo de 1 grado Celsius y 1 Kelvin equivale a 1.8 grados Fahrenheit o Rankine.

PROBLEMAS

3.1. Realice las siguientes estimaciones *sin usar calculadora*:

(a) Estime la masa de agua (en kg) en una alberca olímpica.

(b) Se llena un vaso con agua con una jarra. Estime la velocidad de flujo másico del agua (g/s).

(c) Por coincidencia, doce boxeadores de peso pesado suben a un mismo elevador en Gran Bretaña. En la pared del elevador hay un letrero que indica el peso máximo admisible combinado de los pasajeros como $W_{máx}$ en stones (1 stone = 14 $lb_m \approx 6$ kg). Si usted fuera uno de los boxeadores, calcule el menor valor de $W_{máx}$ con el cual se sentiría tranquilo de permanecer en el elevador.

(d) Un oleoducto que atraviesa Alaska tiene 4.5 ft de diámetro y 800 millas de largo. ¿Cuántos barriles de petróleo se requieren para llenarlo?

(e) Estime el volumen de su cuerpo en cm^3 de dos maneras distintas. (Muestre su trabajo.)

(f) Un bloque sólido cae dentro del agua y llega al fondo con gran lentitud. Calcule su gravedad específica.

3.2. Determine las densidades de las siguientes sustancias en lb_m/ft^3:

(a) Un líquido con densidad de 995 kg/m^3. Use (i) los factores de conversión de la tabla que se encuentra en la cara interna de la cubierta delantera del libro, y (ii) la ecuación 3.1-2.

(b) Un sólido con gravedad específica de 5.7.

3.3. La gravedad específica aproximada de la gasolina es 0.70.

(a) Determine la masa (en kg) de 50.0 litros de gasolina.

(b) La velocidad de flujo másico de la gasolina que sale de un tanque de refinería es 1150 kg/min. Estime la velocidad de flujo volumétrico en litros/s.

(c) Calcule la velocidad promedio del flujo másico (lb_m/min) que suministra una bomba de gasolina.

(d) Se combinan gasolina y queroseno (gravedad específica = 0.82) para obtener una mezcla con gravedad específica de 0.78. Calcule la relación volumétrica (volumen de gasolina)/volumen de queroseno) de los dos compuestos en la mezcla, suponiendo que $V_{mezcla} = V_{gasolina} + V_{queroseno}$.

3.4. Suponga que el precio aproximado de la gasolina en Francia es de 5 francos franceses por litro y el tipo de cambio es 5.22 francos por dólar estadounidense. ¿Cuánto pagaría, en dólares, por 50.0 kg de gasolina en Francia, suponiendo que la gasolina tiene una gravedad específica de 0.70? ¿Cuánto le costaría la misma cantidad de gasolina en los Estados Unidos a razón de $1.20 dólares por galón?

3.5. Se mezclan benceno líquido y *n*-hexano líquido para formar una corriente que fluye a una velocidad de 700 lb_m/h. Un *densitómetro* (instrumento que se utiliza para determinar la densidad) colocado en la línea indica que la corriente tiene una densidad de 0.850 g/mL. Empleando las gravedades específicas de la tabla B.1, calcule las velocidades de alimentación másica y volumétrica de ambos hidrocarburos hacia el recipiente de mezclado (en unidades americanas de ingeniería). Indique por lo menos dos suposiciones necesarias para obtener una estimación a partir de los datos anteriores.

3.6. Una solución acuosa a 25°C que contiene 35.0% por peso de H_2SO_4 tiene una gravedad específica de 1.2563. Se requiere una cantidad de la solución al 35% que contenga 195.5 kg de H_2SO_4.

(a) Calcule el volumen necesario (L) de la solución utilizando la gravedad específica que se indica.

(b) Estime el porcentaje de error que hubiera resultado si se hubieran usado las gravedades específicas de los componentes puros del H_2SO_4 (GE = 1.8255) y del agua para el cálculo, en vez de la gravedad específica de la mezcla indicada.

3.7. Un bloque rectangular de carbón sólido (grafito) flota en la interfase de dos líquidos inmiscibles. El líquido de abajo es un aceite lubricante bastante pesado, y el líquido de arriba es agua. El 54.2% del volumen total del bloque está sumergido en el aceite y la parte restante en el agua. En un experimento aparte se pesa un matraz vacío; 35.3 cm^3 del aceite lubricante se vacían al matraz y éste se vuelve a pesar. Si la lectura de la escala es 124.8 g en la primera pesada, ¿cuál sería en la segunda pesada? (*Sugerencia:* recuerde el principio de Arquímedes y realice el balance de las fuerzas que actúan sobre el bloque.)

3.8. Un bloque rectangular flota en agua pura y 0.5 in. sobresalen de la superficie y 1.5 in. están bajo ella. Al colocarlo en una solución acuosa, el bloque flota con 1 in. bajo la superficie. Estime las gravedades

específicas del bloque y de la solución. (*Sugerencia:* llame A al área de la sección transversal horizontal del bloque. A debe cancelarse en sus cálculos.)

3.9. Un objeto de densidad ρ_a, volumen V_a y peso W_a se arroja desde un bote de remos que flota en la superficie de un pequeño estanque y llega al fondo. El peso del bote de remos sin el objeto es W_b. Antes de tirar el objeto, la profundidad del estanque era h_{p1}, y el fondo del bote estaba a una distancia h_{b1} por encima del fondo del estanque. Después de que el objeto se hunde, los valores de estas cantidades son h_{p2} y h_{b2}. El área del estanque es A_p y la del bote es A_b. Se puede suponer que A_b es constante, de modo que el volumen de agua desplazado por el bote es $A_b(h_p - h_b)$.

(a) Derive una expresión para el cambio de profundidad del estanque $(h_{p2} - h_{p1})$. Diga si el nivel del líquido del estanque aumenta, disminuye o es indeterminado.

(b) Derive una expresión para el cambio de altura del fondo del bote por encima del fondo del estanque $(h_{b2} - h_{b1})$. Diga si el bote se eleva o desciende en relación con el fondo del estanque, o si esto es indeterminado.

3.10. Se almacenan partículas de piedra caliza (carbonato de calcio) en bolsas de 50 L. La **fracción vacía** de la materia particulada es 0.30 (litros de espacio vacío por litro de volumen total), y la gravedad específica del carbonato de calcio sólido es 2.93.

(a) Estime la **densidad total** del contenido de la bolsa (kg $CaCO_3$/litro del volumen total).

(b) Calcule el peso (W) de las bolsas llenas. Diga qué dejó de lado en su estimación.

(c) El contenido de tres bolsas se alimenta en un **molino de bolas**, dispositivo similar a una secadora rotatoria para ropa que contiene bolas de acero. El efecto de tamboreo de las bolas aplasta las partículas de piedra caliza pulverizándolas. (Vea la p. 20-31 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico.*) El polvo que sale del molino se coloca de nuevo en bolsas de 50 L. Diga si el producto: (i) llenará las tres bolsas, (ii) no alcanzará a llenar las tres bolsas, o (iii) llenará más de tres bolsas, y explique brevemente su respuesta.

3.11. Una medida útil de la condición física de un individuo es la fracción de su cuerpo constituida por grasa. Este problema describe una técnica simple para estimar dicha fracción pesando dos veces al individuo, una vez en aire y otra sumergido en agua.

(a) Un hombre tiene una masa corporal $m_b = 122.5$ kg. Si se para sobre una báscula calibrada para dar lecturas en newtons, ¿qué lectura obtendrá? Si después se para sobre una báscula mientras está sumergido por completo en agua a 30°C (gravedad específica = 0.996) y la escala da una lectura de 44.0 N, ¿cuál es el volumen de su cuerpo (en litros)? (*Sugerencia:* recuerde que, según el principio de Arquímedes, el peso de un objeto sumergido es igual al peso del aire menos la fuerza de flotación sobre el objeto, lo cual a su vez es igual al peso del agua desplazada por dicho objeto. Ignore la fuerza de flotación del aire.) ¿Cuál es la densidad de su cuerpo en ρ_b (kg/L)?

(b) Suponga que el cuerpo del hombre se divide en componentes grasos y no grasos, y que X_f (kilogramos de grasa/kilogramos de masa corporal total) es la fracción de masa total del cuerpo que corresponde a grasa:

$$x_f = \frac{m_f}{m_b}$$

Compruebe que

$$x_f = \frac{\dfrac{1}{\rho_b} - \dfrac{1}{\rho_{nf}}}{\dfrac{1}{\rho_f} - \dfrac{1}{\rho_{nf}}}$$

donde ρ_b, ρ_f y ρ_{nf} son las densidades promedio de todo el cuerpo, del componente graso y del no graso, respectivamente. [*Sugerencia*: comience determinando las masas (m_f y m_b) y los volúmenes (V_f y V_b) del componente graso y de todo el cuerpo, y luego escriba expresiones para las tres densidades en términos de estas cantidades. Después, elimine los volúmenes en forma algebraica y obtenga una expresión para m_f/m_b en términos de las densidades.[5]]

(c) Si la gravedad específica promedio de la grasa corporal es 0.9 y la del tejido no graso es 1.1, ¿qué fracción del cuerpo del hombre corresponde a la grasa en el inciso (a)?

(d) El volumen corporal calculado en el inciso (a) incluye los volúmenes que ocupa el gas del aparato digestivo, los senos y los pulmones. La suma aproximada de los primeros dos volúmenes es de

[5] Si no puede demostrar la ecuación, tome la fórmula que se da como válida y proceda a la siguiente parte.

100 mL y el volumen de los pulmones se acerca a los 1.2 litros. La masa del gas es despreciable. Use esta información para mejorar su estimación de x_f.

3.12. Se preparan soluciones acuosas del aminoácido L-isoleucina (Ile) colocando 100.0 gramos de agua pura en seis matraces y agregando cantidades distintas, pesadas con precisión, de Ile en cada matraz. A continuación se miden las densidades de las soluciones a 50.0 ± 0.05°C con un densitómetro de precisión y se obtienen los siguientes resultados:

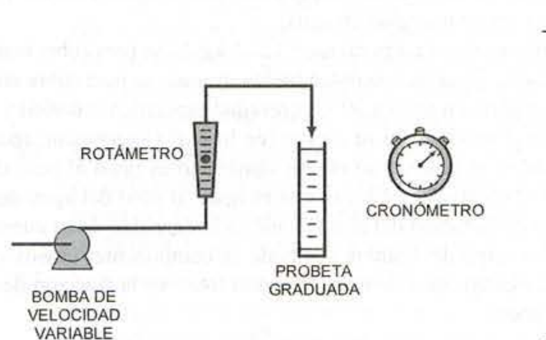
r (g Ile/100 g H_2O)	0.0000	0.8821	1.7683	2.6412	3.4093	4.2064
ρ (g solución/cm^3)	0.98803	0.98984	0.99148	0.99297	0.99439	0.99580

(a) Trace una curva de calibración indicando la relación de la masa, r, en función de la densidad de la solución, ρ, y ajuste una línea recta a los datos para obtener una ecuación de la forma $r = a\rho + b$.

(b) La velocidad de flujo volumétrico de una solución acuosa de Ile a 50°C de temperatura es 150 L/h. Se mide la densidad de una muestra de la corriente y se determina que es 0.9940 g/cm^3. Use la ecuación de calibración para calcular la velocidad de flujo másico de Ile en la corriente (kg de Ile/h).

(c) Se acaba de descubrir que el termopar que se usó para medir la temperatura de la corriente estaba mal calibrado y que la temperatura era en realidad 47°C. Indique si la velocidad de flujo másico de Ile calculada en el inciso (b) fue demasiado alta o demasiado baja. Describa todas las suposiciones que haga y explique brevemente su razonamiento.

3.13. Para que un rotámetro pueda usarse en la medición de una velocidad de flujo desconocida, es necesario preparar una **curva de calibración** de la velocidad de flujo contra la lectura del rotámetro. A continuación se ilustra una técnica de calibración para líquidos. La velocidad de flujo se establece ajustando la velocidad de la bomba; se anota la lectura del rotámetro y se recolecta en una probeta graduada el efluente que sale del rotámetro en un tiempo determinado. El procedimiento se lleva a cabo dos veces para cada velocidad de la bomba.



Lectura del rotámetro	Tiempo de recolección (min)	Volumen recolectado (cm^3)
2	1	297
2	1	301
4	1	454
4	1	448
6	0.5	300
6	0.5	298
8	0.5	371
8	0.5	377
10	0.5	440
10	0.5	453

(a) Suponiendo que el líquido es agua a 25°C, dibuje una curva de calibración de velocidad de flujo másico, $\dot{m}$ (kg/min), contra la lectura del rotámetro, R, y úsela para calcular la velocidad de flujo de masa de una corriente de agua para la cual la lectura del rotámetro es 5.3.

(b) La **diferencia media entre duplicados**, $\overline{D}_i$, proporciona una estimación de la desviación estándar de una sola medida, a la cual se adjudica el símbolo s_x en la página 18 del capítulo 2.

$$s_x \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2}\overline{D}_i = 0.8862\overline{D}_i$$

Más aún, es posible determinar con buena aproximación los **límites de confianza** de los valores medidos utilizando la media de la diferencia entre los duplicados. Por ejemplo, si una sola medición de Y da un valor Y_{medida}, entonces hay una probabilidad del 95% de que el valor verdadero de Y caiga dentro de los límites de confianza de 95% ($Y_{\text{medida}} - 1.74\overline{D}_i$) y ($Y_{\text{medida}} + 1.74\overline{D}_i$).[6] Calcule, para una velocidad de flujo medida de 610 g/min, los límites de confianza de 95% para la velocidad de flujo verdadera.

[6]W. Volk, *Applied Statistics for Engineers*, McGraw-Hill, Nueva York, pp. 113-115.

3.14. ¿Qué cantidades de las siguientes se encuentran en 15.0 kmol de benceno (C_6H_6)? (a) kg C_6H_6; (b) mol C_6H_6; (c) lb-mol C_6H_6; (d) mol (g-átomo) C; (e) mol H; (f) g C; (g) g H; (h) moléculas de C_6H_6.

3.15. El tolueno líquido fluye por una tubería a una velocidad de 175 m^3/h.

(a) ¿Cuál es la velocidad de flujo másico de esta corriente en kg/min?

(b) ¿Cuál es la velocidad de flujo molar en mol/s?

(c) De hecho, la respuesta al inciso (a) constituye sólo una aproximación y sin duda incluye un ligero error. ¿Qué suposición efectuó para obtener la respuesta?

3.16. Una mezcla de metanol y acetato de metilo contiene 15.0% por peso de metanol.

(a) Use una ecuación dimensional para determinar los g-mol de metanol en 200.0 kg de la mezcla.

(b) Se requiere que la velocidad de flujo del acetato de metilo en la mezcla sea 100.0 lb-mol/h. ¿Cuál debe ser la velocidad de flujo de la mezcla en lb_m/h?

3.17. La alimentación a un reactor de síntesis de amoniaco contiene 25 mol% de nitrógeno y el hidrógeno necesario en cantidad estequiométrica. La velocidad de flujo de la corriente es 3000 kg/h. Calcule la velocidad de flujo del nitrógeno al reactor en kg/h. (*Sugerencia:* calcule primero el peso molecular promedio de la mezcla.)

3.18. Una suspensión de partículas de carbonato de calcio en agua fluye por una tubería. Le piden que determine la velocidad de flujo y la composición de esta lechada. Procede entonces a tomar una muestra de la corriente en una probeta graduada durante 1.00 min; después, pesa la probeta, evapora el agua recolectada y vuelve a pesar la probeta, obteniendo los siguientes resultados:

Masa de la probeta vacía: 65.0 g
Masa de la probeta + la lechada recolectada: 565 g
Volumen recolectado: 455 mL
Masa de la probeta tras la evaporación: 215 g

Calcule:

(a) las velocidades de flujo volumétrico y másico de la suspensión.

(b) la densidad de la suspensión.

(c) la fracción másica de $CaCO_3$ en la suspensión.

3.19. Una mezcla contiene 10.0 mol% de alcohol etílico, 75.0 mol% de acetato de etilo ($C_4H_8O_2$), y 15.0 mol% de ácido acético. Calcule las fracciones másicas de cada compuesto. ¿Cuál es el peso molecular promedio de la mezcla? ¿Cuál sería la masa (en kg) de una muestra que contuviera 25.0 kmol de acetato de etilo?

3.20. Ciertas sustancias sólidas, llamadas compuestos **hidratados**, contienen proporciones moleculares bien definidas de agua unidas a alguna otra especie, que a menudo es una sal. Por ejemplo, el sulfato de calcio dihidratado (cuyo nombre común es *yeso*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), tiene 2 moles de agua por mol de sulfato de calcio; asimismo, se puede decir que un mol de yeso consta de 1 mol de sulfato de calcio y 2 moles de agua. El agua que contienen tales sustancias se denomina **agua de hidratación**. (El capítulo 6 incluye más información sobre las sales hidratadas.)

En un cristalizador se forma yeso sólido que sale de la unidad como un *lodo* (una suspensión de partículas sólidas en un líquido) formado por partículas de yeso sólido suspendidas en una solución acuosa de $CaSO_4$. El lodo fluye del cristalizador a un filtro en el cual se recolectan las partículas como *torta de filtración*. Dicha torta, que contiene 95.0% por peso de yeso sólido y el resto de solución de $CaSO_4$, se alimenta a un secador en el cual se extrae toda el agua (incluyendo el agua de hidratación de los cristales) para dar $CaSO_4$ anhidro (libre de agua) como producto. Un diagrama de flujo y los datos importantes del proceso aparecen a continuación:

Contenido de sólidos del lodo que sale del cristalizador: 0.35 kg $CaSO_4 \cdot 2H_2O$/L de lodo
Contenido de $CaSO_4$ en el líquido del lodo: 0.209 g $CaSO_4$/100 g H_2O
Gravedades específicas: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$(s), 2.32; soluciones líquidas, 1.05

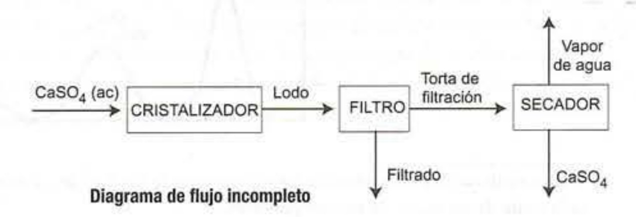


Diagrama de flujo incompleto

(a) Explique en forma breve y con sus propias palabras las funciones de las tres unidades (cristalizador, filtro y secador).

(b) Tomando como base un litro de la solución que sale del cristalizador, calcule la masa (kg) y el volumen (L) de yeso sólido, la masa de $CaSO_4$ en el yeso, y la masa de $CaSO_4$ en la solución líquida.

(c) Calcule el porcentaje de recuperación del $CaSO_4$ —es decir, el porcentaje de $CaSO_4$ total (precipitado más disuelto) que sale del cristalizador y se recupera como $CaSO_4$ anhidro sólido.

3.21. Todo iba bien en el turno de la medianoche a las 8.00 a.m. en la planta piloto de Breaux Bridge Drug Co., hasta que Therèse Lagniappe, la operadora del reactor, dejó la hoja de instrucciones demasiado cerca de la estufa Coleman que empleaba para calentar el agua con la cual preparaba su taza de café cada dos horas. Esto provocó la pérdida total de la hoja de la corrida, del café y de una porción importante de la novela que Lagniappe estaba escribiendo.

Recordando la reacción poco entusiasta de su supervisor la última vez que le habló a medianoche, Lagniappe decidió confiar en su memoria para fijar la velocidad de flujo requerida. Los dos líquidos que se alimentaban al reactor del tanque de agitación eran ácido circulostoico (CSA: PM = 75, GE = 0.90) y flubitol (FB: PM = 90, GE = 0.75). El sistema producía un fármaco popular OTC para curar de manera simultánea la hipertensión y la torpeza. La relación molar de las dos corrientes de alimentación tenía que encontrarse entre 1.05 y 1.10 mol de CSA/mol de FB para evitar que el contenido del reactor formara un tapón sólido. En el momento del accidente, la velocidad de flujo del CSA era 45.8 L/min. Lagniappe ajustó el flujo de flubitol al valor que, según ella, estaba en la hoja de la corrida: 55.2 L/min. ¿Hizo lo correcto? Si no fue así, ¿cómo podría haber aprendido algo de su error? (*Nota:* el reactor era de acero inoxidable, lo cual impedía ver su contenido.)

3.22. Una mezcla de etanol (alcohol etílico) y agua contiene 60.0% de agua en masa.

(a) Suponiendo que los componentes tienen aditividad de volumen, calcule la gravedad específica de la muestra a 20°C. ¿Qué volumen (en litros) de esta mezcla se requiere para suministrar 150 mol de etanol?

(b) Repita el inciso (a) con la información adicional de que la gravedad específica de la muestra a 20°C es 0.93518 (y, en consecuencia, no es necesario suponer aditividad de volumen). ¿Qué porcentaje de error resulta de la suposición de aditividad de volumen?

3.23. Una mezcla de metano y aire sólo puede inflamarse si el porcentaje molar de metano se encuentra entre 5% y 15%. Una mezcla que contiene 9.0 mol% de metano en aire y que fluye a una velocidad de 700.0 kg/h se va a diluir con aire puro para reducir la concentración del metano al límite inferior de inflamabilidad. Calcule la velocidad de flujo de aire necesaria en mol/h y el porcentaje *por masa* del oxígeno en el producto gaseoso. (*Nota:* considere que el aire está formado por 21 mol% de O_2 y 79% de N_2 y que su peso molecular promedio es de 29.0.)

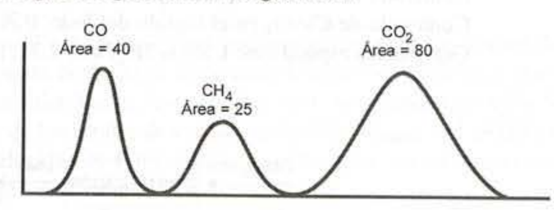
3.24. Se prepara una mezcla líquida combinando N líquidos diferentes con densidades $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_N$. El volumen del componente i que se agrega a la mezcla es V_i y la fracción másica de éste en la mezcla es x_i. Los componentes son miscibles por completo.

Determine cuál de las dos fórmulas siguientes debe usarse para estimar la densidad de la mezcla líquida, $\bar{\rho}$, si el volumen de la mezcla es igual a la suma de los volúmenes de los componentes puros.[7]

$$\bar{\rho} = \sum_{i=1}^{N} x_i \rho_i \quad \text{(A)} \qquad \frac{1}{\bar{\rho}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{x_i}{\rho_i} \quad \text{(B)}$$

Determine si (A) o (B) es la fórmula correcta (muestre su comprobación), y después aplique la ecuación correcta para estimar la densidad (g/cm³) de una mezcla líquida que contiene 60.0% de acetona por peso, 25.0% de ácido acético por peso, y 15.0% de tetracloruro de carbono por peso.

3.25. Se analiza una mezcla gaseosa de CO, CO_2, CH_4 y N_2 con un cromatógrafo de gases (vea el problema 3.26) y se obtiene la siguiente gráfica en el registrador:



[7]Esto constituye una aproximación para la mayoría de los líquidos, a diferencia de la declaración exacta de que la masa de la mezcla es la suma de las masas de sus componentes.

Para cada una de las tres especies, el área bajo el pico es proporcional de manera aproximada al número de moles de la sustancia indicada en la muestra. Además, se sabe, por otra información, que la relación molar del metano (CH_4) respecto al nitrógeno es 0.200.

(a) ¿Cuáles son las fracciones molares de las cuatro especies en el gas?

(b) ¿Cuál es el peso molecular promedio del gas?

***3.26.** El **cromatógrafo de gases** (CG) es un dispositivo que se emplea para separar los componentes de una muestra, que puede ser una mezcla gaseosa o líquida, y medir su concentración en dicha muestra. Casi siempre el resultado de un análisis cromatográfico toma la forma de una serie de picos en una gráfica trazada en un registrador. (Vea el problema anterior.) Cada pico corresponde a un componente específico, y el área bajo el mismo es proporcional a la cantidad de dicho componente en la muestra [n_i(mol) = k_iA_i, donde A_i es el área del pico correspondiente a la i-ésima especie]. Las constantes de proporcionalidad (k_i) se determinan por separado en experimentos de calibración, inyectando cantidades conocidas de los componentes en la celdilla para la muestra del cromatógrafo y midiendo las áreas de los picos correspondientes.

(a) Prepare una hoja de cálculo para determinar la composición de una mezcla a partir de un conjunto de áreas de picos obtenidas de un cromatógrafo. La hoja de cálculo debe tener la siguiente apariencia:

Muestra	Especie	P.M.	k	Área del pico	Fracción molar	Fracción másica
1	CH_4	16.04	0.150	3.6	—	—
	C_2H_6	30.07	0.287	2.8	—	—
	C_3H_8	—	0.467	2.4	—	0.353
	C_4H_{10}	—	0.583	1.7	—	—
2	CH_4	16.04	0.150	7.8	—	—
	C_2H_6	—	—	2.4	—	—
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Puede emplear columnas adicionales para anotar cantidades intermedias al calcular la fracción másica y la fracción molar. En la hoja de cálculo real, los guiones (—) se reemplazarían con números.

Pruebe su programa con datos para cinco mezclas de metano, etano, propano y n-butano. Los valores de k para estas especies se dan en la tabla anterior y los picos medidos se dan a continuación. Por ejemplo, el área del pico del metano para la primera mezcla es 3.6, el área del pico del etano para la misma mezcla es 2.8, y así sucesivamente.

Muestra	A_1	A_2	A_3	A_4
1	3.6	2.8	2.4	1.7
2	7.8	2.4	5.6	0.4
3	3.4	4.5	2.6	0.8
4	4.8	2.5	1.3	0.2
5	6.4	7.9	4.8	2.3

(b) Elabore un programa de computadora (que no sea una hoja de cálculo) para llevar a cabo la misma tarea, es decir, calcular las fracciones molares y las másicas a partir de las áreas medidas de los picos cromatográficos. El programa debe realizar los siguientes pasos:

i. leer, en N, el número de especies que se van a analizar;
ii. leer, en $M_1, M_2, M_3, \ldots, M_N$ los pesos moleculares de las especies;
iii. leer, en $k_1, k_2, k_3, \ldots, k_N$, las constantes de calibración de las especies;
iv. leer, en N_d, el número de análisis cromatográficos efectuados;
v. para el primer análisis, leer en las áreas medidas de los picos $A_1, A_2, A_3, \ldots, A_N$;

*Problema de computadora.

vi. calcular e imprimir el número de la muestra y las fracciones molares y másicas de cada especie en dicha muestra; y

vii. repetir los pasos **v** y **vi** para cada uno de los análisis restantes. Pruebe su programa con los cinco conjuntos de datos de la muestra del inciso (a).

3.27. La *combustión de biomasa* —o la quema de bosques, pastizales, desechos agrícolas y otros tipos de material biológico— se reconoce como una grave amenaza ambiental.[8] La siguiente tabla muestra la distribución de los compuestos de carbono que las fuentes de combustión liberan a la atmósfera en todo el mundo, y la porción de ellos derivada de la quema de biomasa.

Compuesto	Toneladas métricas de C, de todas las fuentes	Toneladas métricas de C, % procedente de la biomasa
CO_2	8700	40
CO	1100	26
CH_4	380	10

Los números de la columna central reflejan las cantidades anuales de carbono liberadas a la atmósfera por el compuesto indicado; por ejemplo, 8700 toneladas métricas de este elemento (8.7×10^6 kg C) se liberaron en forma de dióxido de carbono.

(a) Determine la liberación anual combinada (en toneladas métricas) de las tres especies resultantes de la combustión de biomasa y el peso molecular promedio de los gases combinados.

(b) Encuentre una referencia sobre contaminación atmosférica y elabore una lista de los riesgos ambientales asociados con la liberación de CO y CO_2. ¿Qué otros elementos podrían liberarse en formas peligrosas para el ambiente al quemar la biomasa?

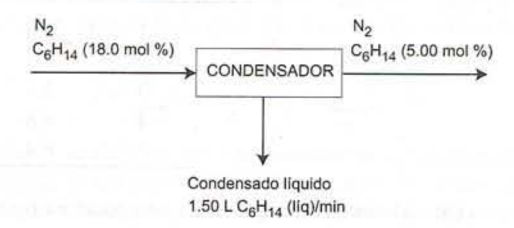
3.28. Una solución acuosa de ácido sulfúrico al 5.00% por peso (ρ = 1.03 g/mL) fluye por una tubería de 45 m de longitud y 6.0 cm de diámetro a una velocidad de 87 L/min.

(a) ¿Cuál es la molaridad del ácido sulfúrico en la solución?

(b) ¿Cuánto tiempo (en segundos) tardaría en llenarse un tambor de 55 galones y cuánto ácido sulfúrico (lb_m) contendría dicho tambor? (Debe obtener sus respuestas empleando dos ecuaciones dimensionales.)

(c) La velocidad media de un fluido en una tubería es igual a la velocidad de flujo volumétrico dividida entre el área de sección transversal normal al sentido del flujo. Use esta información para estimar cuánto tiempo (en segundos) tarda la solución en fluir desde la entrada hasta la salida de la tubería.

3.29. Una corriente gaseosa contiene 18.0 mol% de hexano y el resto de nitrógeno. Dicha corriente fluye hacia un condensador, donde su temperatura se reduce y parte del hexano se licua. La fracción molar de hexano en la corriente de gas que sale del condensador es 0.0500. El condensado de hexano líquido se recupera a una velocidad de 1.50 L/min.



(a) ¿Cuál es la velocidad de flujo en mol/min de la corriente de gas que sale del condensador? (*Sugerencia:* calcule primero la velocidad de flujo molar del condensado y observe que las velocidades a las cuales el C_6H_{14} y N_2 entran a la unidad deben ser iguales a las velocidades totales a las cuales salen en las dos corrientes de salida.)

(b) ¿Qué porcentaje del hexano que entra al condensador se recupera como líquido?

3.30. El *nauseum*, una tierra rara poco conocida (peso atómico = 172), tiene la interesante propiedad de ser insoluble por completo en todo, excepto en el whiskey añejado 12 años. Este hecho curioso se descubrió en el laboratorio del profesor Ludwig von Schlimazel, el eminente químico alemán cuya invención

[8] *Chemical & Engineering News,* **68**, 4 (marzo 26 de 1990).

del anillo para tinas le valió un Premio Nobel. Tras intentar durante 10 años disolver, sin éxito, el *nauseum* en 7642 solventes distintos, Schlimazel decidió probar por último con 30 mL de la antigua bebida Old Aardvark Bottled-in-Bond, el único líquido que quedaba en su laboratorio. Siempre dispuesto a sufrir pérdidas personales en nombre de la ciencia, Schlimazel calculó la cantidad de *nauseum* necesaria para preparar una solución 0.03 molar: puso la botella de Aardvark sobre el escritorio de su fiel técnico Edgar P. Settera; pesó la cantidad calculada de *nauseum* y la colocó junto a la botella, y luego escribió el mensaje que pasaría a la historia:

"Ed Settera, ¡añade *nauseum*!"

¿Cuántos gramos de *nauseum* pesó? (Desprecie el cambio de volumen líquido producido por la adición de *nauseum*.)

3.31. La reacción A → B se lleva a cabo en un reactor de laboratorio. Según un artículo publicado, la concentración de A debe variar en el tiempo como sigue:

$$C_A = C_{AO} \exp(-kt)$$

donde C_{AO} es la concentración inicial de A en el reactor y k es una constante.

(a) Si le dan C_A y C_{AO} en lb-mol/ft^3 y t en minutos, ¿cuáles son las unidades de k?

(b) Se obtuvieron los siguientes datos para $C_A(t)$:

t(min)	C_A (lb-mol/ft^3)
0.5	1.02
1.0	0.84
1.5	0.69
2.0	0.56
3.0	0.38
5.0	0.17
10.0	0.02

Verifique gráficamente la ley de velocidades propuesta (primero determine qué tipo de gráfica dará una línea recta), y calcule C_{AO} y k.

(c) Transforme la fórmula, con las constantes calculadas que se incluyen, en una expresión para la molaridad de A en la mezcla de reacción en términos de t (segundos). Calcule la molaridad en $t = 200$ s.

3.32. Lleve a cabo las siguientes conversiones de presión suponiendo, si es necesario, que la presión atmosférica es 1 atm. A menos que se indique lo contrario, las presiones dadas son absolutas.

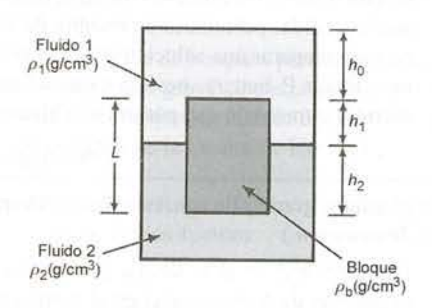
(a) 2600 mm Hg a psi
(b) 275 ft de H_2O a kPa
(c) 3.00 atm a N/cm^2
(d) 280 cm Hg a dinas/m^2
(e) 20 cm Hg de vacío a atm (absolutas)
(f) 25.0 psig a mm Hg (manométrica)
(g) 25.0 psig a mm Hg (absoluta)
(h) 325 mm Hg a mm Hg manométrica
(i) 35.0 psi a cm de tetracloruro de carbono.

3.33. Un tanque de almacenamiento que contiene aceite (GE = 0.92) tiene 10.0 metros de altura y 16.0 metros de diámetro. El tanque está cerrado, pero la cantidad de aceite que contiene puede determinarse a partir de la presión manométrica en el fondo.

(a) Un manómetro conectado a la parte inferior del tanque se calibra manteniendo la parte superior del tanque abierta a la atmósfera. La curva de calibración se obtuvo graficando la altura del aceite, h(m), contra $P_{\text{manométrica}}$ (kPa). Dibuje la forma que esperaría de esta gráfica. ¿Qué altura de aceite daría una lectura manométrica de 68 kPa? ¿Cuál sería la masa (kg) de aceite en el tanque correspondiente a esta altura?

(b) Un operador observa que la lectura de la presión manométrica es 68 kPa y determina la altura correspondiente del líquido a partir de la curva de calibración. Sin embargo, ignoraba que la presión absoluta sobre la superficie de líquido en el tanque era 115 kPa cuando leyó el manómetro. ¿Cuál es la altura real del aceite? (Suponga que la presión atmosférica es 101 kPa.)

3.34. Un bloque rectangular de altura L y área de sección transversal horizontal A flota en la interfase de dos líquidos inmiscibles, como se indica en la figura siguiente:



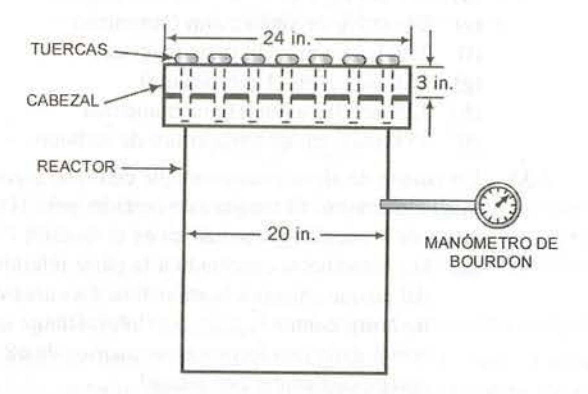
(a) Derive una fórmula para la densidad del bloque, ρ_b, en términos de las densidades de los fluidos ρ_1 y ρ_2, las alturas h_0, h_1 y h_2, y el área de sección transversal A. (No es necesario que todas estas variables aparezcan en el resultado final.)

(b) El equilibrio de las fuerzas sobre el bloque puede calcularse de dos maneras; (i) en términos del peso del bloque y las fuerzas hidrostáticas sobre las superficies superior e inferior del mismo; y (ii) en términos del peso del bloque y la fuerza de flotación sobre él expresada según el principio de Arquímedes. Pruebe que ambos métodos son equivalentes.

3.35 El visor de un traje de buzo tiene un área aproximada de 65 cm^2. Si tratara de mantener la presión en el interior del traje a 1 atm, ¿qué fuerza (en N y lb$_f$) tendría que soportar el visor si el buzo descendiera a una profundidad de 150 m? Considere que la gravedad específica del agua es 1.05.

3.36. La gran inundación de melaza en Boston ocurrió el 15 de enero de 1919. En ella, 2.3 millones de galones de melaza cruda fluyeron de un tanque de almacenamiento de 30 pies que se rompió, dando muerte a 21 personas y lesionando a otras 150. La gravedad específica estimada de la melaza cruda es 1.4. ¿Qué masa de melaza había en el tanque en lb$_m$ y cuál era la presión en el fondo del tanque en lb$_f$/in.^{2}? Indique dos posibles causas de la tragedia.

3.37 El reactor químico que aparece abajo tiene una tapa (llamada *cabezal*) que se mantiene en su sitio mediante una serie de tuercas. El cabezal es de acero inoxidable (GE = 8.0), tiene 3 in. de grosor y 24 in. de diámetro, y cubre y sella una abertura con diámetro de 20 in. Durante el *ciclo de parada*, cuando el reactor se detiene para su limpieza y reparación, el cabezal fue retirado por un operador, quien pensó que dicho reactor se había despresionizado mediante un procedimiento estándar de ventilación. Sin embargo, el manómetro se había dañado en una alteración del proceso anterior (donde la presión del reactor excedió el límite superior del manómetro) y en vez de despresionizarse por completo, el recipiente estaba bajo una presión manométrica de 30 psi.



(a) ¿Qué fuerza (lb$_f$) ejercían las tuercas sobre el cabezal antes de ser removidas? (*Sugerencia:* no olvide que la atmósfera ejerce una presión sobre la parte superior del cabezal). ¿Qué ocurrió cuando el operador retiró la última tuerca? Justifique su predicción estimando la aceleración inicial del cabezal al remover la última tuerca.

(b) Proponga alguna modificación del procedimiento de limpieza para evitar que vuelva a ocurrir un incidente de este tipo.

3.38. En la película *El ahogado*, el detective privado Lew Harper (interpretado por Paul Newman) es encerrado por un malhechor en una habitación donde hay una piscina. Puede considerarse que la habitación es rectangular, de 5 metros de ancho por 15 metros de largo, y tiene un tragaluz abierto a 10 metros del piso. Hay una sola entrada a la habitación, a la cual se llega por una escalera: se trata de una puerta cerrada de 2 m de alto por 1 m de ancho, cuya parte inferior se encuentra a 1 m del piso. Harper sabe que su enemigo regresará ocho horas más tarde y decide escapar llenando la habitación con agua y flotando hasta alcanzar el tragaluz. Tapa el drenaje con su ropa, abre las válvulas del agua y se prepara para poner su plan en acción.

(a) Pruebe que si la puerta se encuentra debajo del agua por completo y h es la distancia que separa la parte superior de la puerta de la superficie del agua, entonces la fuerza neta ejercida sobre la puerta cumple con la desigualdad

$$F > \rho_{H_2O} g h A_{\text{puerta}}$$

(No olvide que el aire del exterior también ejerce presión sobre la puerta.)

(b) Suponga que el agua entra a la habitación a una velocidad casi cinco veces mayor que a una tina de baño normal y que la puerta puede soportar una fuerza máxima de 4500 newtons (cerca de 1000 lb_f). Estime (i) si la puerta se romperá antes de que la habitación se llene y (ii) si Harper tendrá tiempo de escapar suponiendo que la puerta resista. Mencione todas las suposiciones que realice.

3.39. Un conjunto habitacional recibe agua de una torre en la cual el nivel de agua se mantiene entre 20 y 30 metros por encima del suelo, dependiendo de la demanda y la disponibilidad de agua. Cuando una vecina se quejó de la baja velocidad de flujo del agua en su cocina, un representante del fraccionador midió la presión del agua en la llave de la cocina y en la unión entre la entrada principal del líquido (una tubería conectada con la parte inferior del tanque de agua) y la tubería de alimentación de la casa. Esa unión se encuentra 5 m por debajo del nivel de la llave de la cocina y todas las válvulas de agua de la casa estaban cerradas.

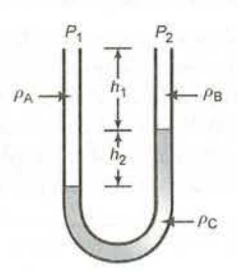
(a) Si el nivel de agua en la torre estaba a 25 m por arriba del nivel de la llave, ¿cuáles serían las presiones manométricas (kPa) en la llave y en la unión?

(b) Suponga que la medición de la presión en la llave de la cocina fuera menor que el cálculo del inciso (a), pero que la medición en la unión fuera la que se predijo. Dé una explicación posible.

(c) Si las mediciones de presión corresponden a las predicciones del inciso (a), ¿qué otro factor puede influir en la baja velocidad de flujo del agua en la cocina?

3.40. Dos manómetros de mercurio, uno de extremo abierto y el otro de extremo sellado, se unen a un ducto de aire. La lectura en el manómetro de extremo abierto es 25 mm y en el de extremo sellado es 800 mm. Determine las presiones absoluta y manométrica en el ducto, y la presión atmosférica, todas en mm Hg.

3.41. Se emplean tres líquidos distintos en el manómetro que se muestra a continuación:

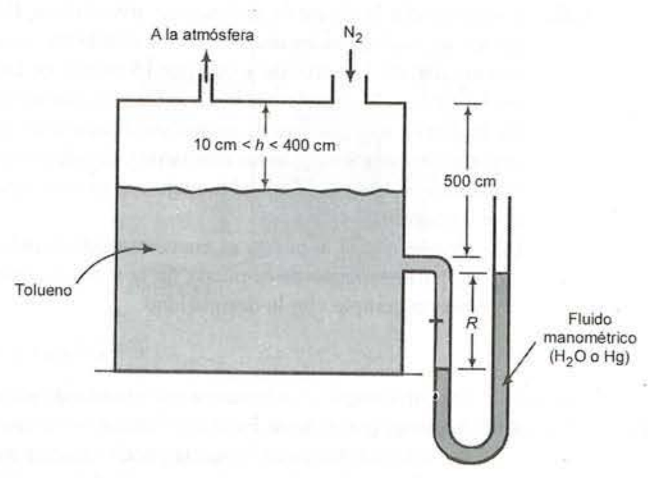


(a) Derive una expresión para $P_1 - P_2$ en términos de $\rho_A, \rho_B, \rho_C, h_1$, y h_2.

(b) Suponga que el fluido A es metanol, B es agua y C es un fluido manométrico con gravedad específica de 1.37; presión $P_2 = 121.0$ kPa; $h_1 = 30.0$ cm; y $h_2 = 24.0$ cm. Calcule P_1 (kPa).

3.42. El nivel de tolueno (un hidrocarburo inflamable) en un tanque de almacenamiento fluctúa entre 10 y 400 cm respecto de la parte superior del tanque. Como es imposible ver el interior del mismo, se usa un manómetro de extremo abierto con agua o mercurio como fluido manométrico para determinar el nivel

de tolueno. Se une un brazo del manómetro al tanque, a 500 cm de la parte superior. Se mantiene una capa de nitrógeno a presión atmosférica sobre el contenido del tanque.

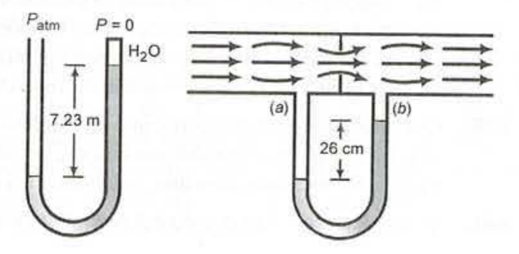


(a) Cuando el nivel de tolueno en el tanque está 150 cm por debajo de la superficie (h = 150 cm), el nivel del fluido en el brazo abierto del manómetro está justo en el lugar donde el manómetro se conecta al tanque. ¿Qué lectura, R (cm), se obtendría si el fluido manométrico es: (i) mercurio, (ii) agua? ¿Qué fluido emplearía en el manómetro? ¿Por qué?

(b) Describa en forma breve cómo funcionaría el sistema si el manómetro se llenara sólo con tolueno. Indique varias ventajas del fluido que eligió usar en el inciso (a) con respecto al tolueno.

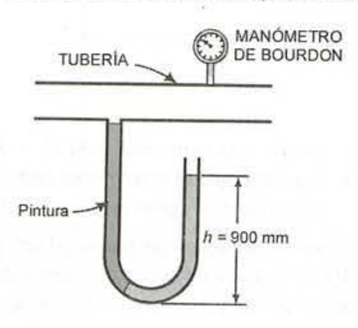
(c) ¿Cuál es el propósito de la capa de nitrógeno?

3.43. Un fluido de densidad desconocida se emplea en dos manómetros, uno de extremo sellado y el otro atravesando un orificio de una tubería de agua. Cierto día que la presión barométrica es 756 mm Hg se obtienen las siguientes lecturas:



¿Cuál es la caída de presión (mm Hg) del punto (a) al punto (b)?

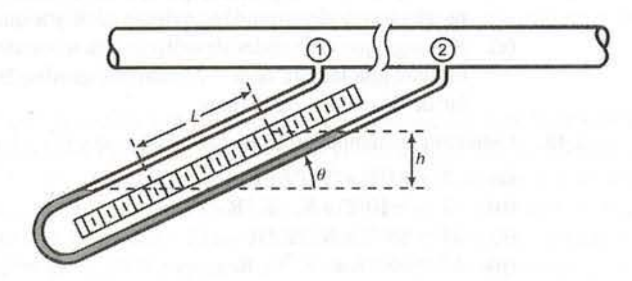
3.44. Un manómetro de mercurio de extremo abierto se conecta a una tubería de baja presión que aporta gas a un laboratorio. Como el brazo conectado a la tubería se manchó con pintura al remodelar el laboratorio, es imposible ver el nivel del líquido manométrico en ese brazo. Durante cierto periodo, cuando el suministro de gas está conectado a la línea pero no hay flujo de gas, un manómetro de Bourdon conectado a la línea aguas abajo respecto al manómetro da una lectura de 7.5 psig. El nivel de mercurio en el brazo abierto está 900 mm por arriba de la parte más baja del manómetro.



(a) Si el gas no fluye, la presión es la misma en toda la tubería. ¿A qué distancia con respecto a la parte inferior del manómetro estaría el mercurio en el brazo conectado a la tubería?

(b) Si el gas fluye, el nivel de mercurio en el brazo visible desciende 25 mm. ¿Cuál es la presión del gas (psig) en ese momento?

3.45. El **manómetro inclinado** es un dispositivo útil para medir pequeñas diferencias de presión.



La fórmula, de la sección 3.4, para la diferencia de presión en términos de la diferencia de niveles de líquido h sigue siendo válida, pues, aunque h sería pequeña y difícil de leer para una caída menor de la presión si el manómetro fuera vertical, L puede hacerse bastante grande para la misma caída de presión reduciendo el ángulo de inclinación, θ.

(a) Derive una fórmula para h en términos de L y θ.

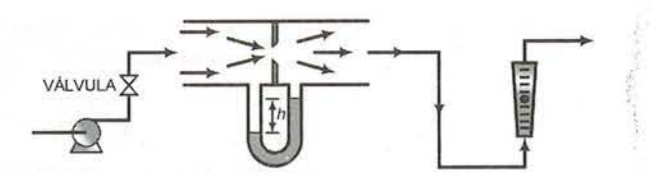
(b) Suponga que el líquido manométrico es agua, el fluido de proceso es un gas, la inclinación del manómetro es $\theta = 15°$, y se obtiene una lectura de $L = 8.7$ cm. ¿Cuál es la diferencia de presión entre los puntos ① y ②?

3.46. Se va a emplear un manómetro de mercurio de extremo abierto para medir la presión en un aparato que contiene un vapor que reacciona con el mercurio. Se coloca una capa de aceite de silicio (GE = 0.92) sobre la parte superior del mercurio en el brazo unido al aparato. La presión atmosférica es 765 mm Hg.

(a) Si el nivel de mercurio en el extremo abierto es 365 mm por debajo del nivel de mercurio del otro brazo, ¿cuál es la presión (mm Hg) en el aparato?

(b) La especialista en instrumental tenía que decidir qué líquido poner en el manómetro, para lo cual hizo una lista de varias propiedades que debía tener dicho líquido y eligió el aceite de silicio. ¿Cuáles cree que fueron estas propiedades?

3.47. Se desea calibrar un medidor de orificio (vea la figura 3.2-1) para determinar la velocidad de flujo de una corriente de acetona líquida. El fluido del manómetro diferencial tiene una gravedad específica de 1.10.



La calibración se lleva a cabo conectando el medidor de orificio en serie con un rotámetro calibrado previamente con acetona, ajustando una válvula para fijar la velocidad de flujo y anotando la velocidad de flujo (determinada a partir de la lectura del rotámetro y la curva de calibración del mismo) y la lectura diferencial del manómetro, h. El procedimiento se repite para distintos ajustes de la válvula con el fin de generar una curva de calibración para el medidor de orificio usando la velocidad de flujo contra h. Se obtienen los siguientes datos:

Lectura manométrica h(mm)	Velocidad de flujo V(mL/s)
0	0
5	62
10	87
15	107
20	123
25	138
30	151

(a) Calcule la caída de presión a través del orificio, para cada una de las lecturas anteriores ΔP(mm Hg).

(b) La velocidad de flujo por el orificio debe relacionarse con la caída de presión a través de dicho agujero mediante la fórmula

$$\dot{V} = K(\Delta P)^n$$

Verifique, con una gráfica, que los datos dados del calibrador de orificio se correlacionen por esta relación, y determine los valores de K y n que concuerden mejor con los datos.

(c) Suponga que el medidor de orificio está montado en una línea de proceso que contiene acetona y se obtiene una lectura de h = 23 mm. Determine las velocidades de flujo volumétrico, másico y molar de la acetona en la línea.

3.48. Convierta las temperaturas de los incisos (a) y (b) y los intervalos de temperatura de los incisos (c) y (d):

(a) T = 85°F a °R, °C, K
(b) T = −10°C a K, °F, °R
(c) ΔT = 85°C a K, °F, °R
(d) ΔT = 150°R a °F, °C, K

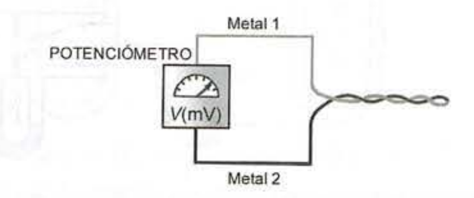
3.49 El químico austriaco Johann Sebastian Farblunget formuló una escala de temperatura que tuvo muy poca aceptación. Los puntos de referencia en esta escala eran 0°FB, la temperatura a la cual el escurrimiento nasal de Farblunget comenzaba a molestarlo, y 1000°FB, el punto de ebullición de la cerveza. Se pueden realizar conversiones entre °C y °FB con la expresión

$$T(°\text{C}) = 0.0940T(°\text{FB}) + 4.00$$

Louis Louis, el sobrino francés de Farblunget, intentó seguir los pasos de su tío y formuló su propia escala de temperatura. Definió el grado Louie empleando como condiciones de referencia la temperatura óptima para servir caracoles marinados (100°L, que corresponden a 15°C) y la temperatura a la cual el elástico de su truza comenzaba a relajarse (1000°L, que corresponden a 43°C).

(a) ¿A qué temperatura en °F alcanza la ebullición la cerveza?
(b) ¿A cuánto equivale el intervalo de temperatura de 10.0 grados Farblunget en °C, K, °F y °R?
(c) Derive ecuaciones para T(°C) en términos de T(°L) (vea el ejemplo 3.5-1) y para T(°L) en términos de T(°FB).
(d) ¿Cuál es el punto de ebullición del etano a 1 atm (tabla B.1) en °F, K, °R, °FB y °L?
(e) ¿A cuánto equivale el intervalo de temperatura de 50.0 grados Louie en grados Celsius, Kelvin, Fahrenheit, Rankine y Farblunget?

3.50 El **termopar** es un dispositivo para medir la temperatura que consta de dos alambres metálicos diferentes unidos por uno de sus extremos. A continuación se da un diagrama muy simplificado del mismo.



El voltaje generado en la unión metálica se lee en un potenciómetro o milivoltímetro. Al emplear determinados metales, el voltaje varía de modo lineal con la temperatura en la unión de los dos metales:

$$V(\text{m}V) = aT(°\text{C}) + b$$

Un termopar de hierro-constantan (el constantan es una aleación de cobre y níquel) se calibra insertando su unión en agua en ebullición y midiendo un voltaje de V = 5.27 mV, y después insertando la unión en cloruro de plata a su punto de ebullición y midiendo V = 24.88 mV.

(a) Derive la ecuación lineal para V(mV) en términos de T(°C). Después, transfórmela a una ecuación para T en términos de V.

(b) Si se monta el termopar en un reactor químico y se observa que el voltaje pasa de 10.0 mV a 13.6 mV en 20 s, ¿cuál será el valor promedio de la velocidad de cambio de la temperatura, dT/dt, durante el periodo de medición?

3.51 Un control termostático con una perilla graduada de 0 a 100 se emplea para regular la temperatura de un baño de aceite. La gráfica de calibración en coordenadas logarítmicas de la temperatura, T(°F), contra una lectura fija en la perilla, R, es una recta que pasa por los puntos (R_1 = 20.0, T_1 = 110.0°F) y (R_2 = 40.0, T_2 = 250.0°F).

(a) Derive una ecuación para T(°F) en términos de R.

(b) Estime la lectura del termostato necesaria para obtener una temperatura de 320°F.

(c) Suponga que fija el termostato en el valor de R calculado en el inciso (b) y la lectura del termopar montado en el baño se equilibra a 295°F, en vez de a 320°F. Sugiera varias explicaciones posibles.

3.52. Como se discute en detalle en el capítulo 5, la **ecuación de estado de los gases ideales** relaciona la presión absoluta, P(atm); el volumen, V(litros); el número de moles, n(mol); y la temperatura absoluta, T(K), de un gas:

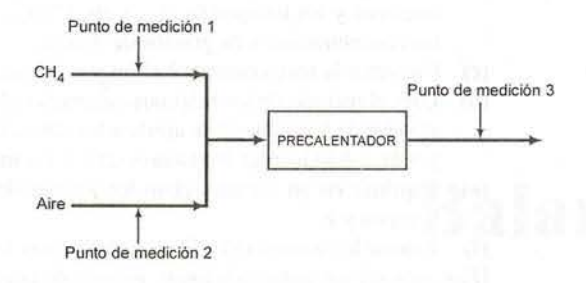
$$PV = 0.08206nT$$

(a) Convierta esta ecuación a otra expresión que relacione P(psig), V(ft^3), n(lb-mol) y T(°F).

(b) Una mezcla gaseosa con 30.0 mol% de CO y 70.0 mol% de N_2 se almacena en un cilindro con volumen de 3.5 ft^3 a 85°F de temperatura. La lectura en el manómetro de Bourdon unido al cilindro es 500 psi. Calcule la cantidad total del gas (lb-mol) y la masa de CO (lb$_m$) en el tanque.

(c) ¿Cuál sería la temperatura (°F) aproximada a la que tendría que calentar el cilindro para aumentar la presión del gas a 3000 psig, que es el límite máximo de seguridad? (La estimación sólo constituye una aproximación, porque la ecuación de estado de los gases ideales no es precisa a presiones tan altas.)

3.53. Se combinan corrientes de metano y aire (79 mol% de N_2 y el balance de O_2) en la entrada de un precalentador de un horno de combustión. Las presiones de cada corriente se miden con manómetros de mercurio de extremo abierto, las temperaturas se miden con termómetros de resistencia, y las velocidades de flujo volumétrico con medidores de orificio.



Datos:

Flujómetro 1: $V_1 = 947$ m^3/h
Flujómetro 2: $V_2 = 195$ m^3/min
Manómetro 1: $h_1 = 232$ mm
Manómetro 2: $h_2 = 156$ mm
Manómetro 3: $h_3 = 74$ mm
Termómetro de resistencia 1: $r_1 = 26.159$ ohms
Termómetro de resistencia 2: $r_2 = 26.157$ ohms
Termómetro de resistencia 3: $r_3 = 44.789$ ohms
Presión atmosférica: la lectura en un manómetro de mercurio de extremo sellado es $h = 29.76$ in.

Los termómetros de resistencia se calibraron midiendo sus resistencias en los puntos de congelación y ebullición del agua, y se obtuvieron los siguientes resultados:

$T = 0$°C: $r = 23.624$ ohms
$T = 100$°C: $r = 33.028$ ohms

Por tanto, es posible suponer que la relación entre T y r es una recta.

La relación entre la velocidad total de flujo molar de un gas y su velocidad de flujo volumétrico está dada, con buena aproximación, por una forma de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$\dot{n}\left(\frac{\text{kmol}}{s}\right) = \frac{12.186P(\text{atm})\dot{V}(\text{m}^3/\text{s})}{T(\text{K})}$$

donde P es la presión *absoluta* del gas.

(a) Derive la fórmula de calibración del termómetro de resistencia para $T(°C)$ en términos de r(ohm).
(b) Transforme las expresiones dadas de la ley de los gases a una expresión para $\dot{n}$ (kmol/min) en términos de P(mm Hg), T(°C), y $\dot{V}$(m^3/min).
(c) Calcule las temperaturas y presiones de los puntos 1, 2, y 3.
(d) Calcule la velocidad de flujo molar de la corriente combinada de gases.
(e) Calcule la lectura del flujómetro 3 en m^3/min.
(f) Calcule la velocidad total de flujo másico y la fracción másica del metano en el punto 3.

***3.54.** Está llevando a cabo un experimento en el cual se mide la concentración, C_A, de una especie reactiva como función del tiempo, t, a varias temperaturas, T. A una temperatura dada, C_A varía con t según la relación

$$1/C_A = 1/C_{A0} + kt \qquad \textbf{(1)}$$

donde C_A (mol/litro) es la concentración de A en el tiempo t(min), C_{A0}(mol/litro) es la concentración inicial de A, y k[L/(mol·min)] es la **constante de velocidad** de reacción. A su vez, la constante de velocidad depende de la temperatura de acuerdo con la fórmula

$$k = k_0\exp[-E/(8.314T)] \qquad \textbf{(2)}$$

donde k_0 es una constante, T(K) es la temperatura del reactor, y E(J/mol) es la energía de *activación de la reacción*.

Escriba un programa de computadora que lleve a cabo las siguientes tareas:

(a) Leer, en M_A, el peso molecular de A y N_T, el número de temperaturas a las cuales se efectuaron las mediciones.
(b) Para la primera temperatura, leer el valor de T en °C, el número de datos puntuales, N; las concentraciones y los tiempos $(t_1, C_{A1}), (t_2, C_{A2}),..., (t_n, C_{An})$, donde los tiempos aparecen en minutos y las concentraciones en gramos de A/litro.
(c) Convertir la temperatura a Kelvin y las concentraciones a mol A/L.
(d) Usar el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1) junto con la ecuación **1** para encontrar el valor de k que mejor se ajuste a los datos. (*Sugerencia:* escribir primero la ecuación en la forma $y = kx + b$.) Guardar los valores de k y T a manera de conjuntos.
(e) Imprimir en un formato claro los valores de $T(K)$, las concentraciones convertidas (mol/L), los tiempos y k.
(f) Repetir los incisos (b) a (d) para las demás temperaturas.

[*Para obtener un punto adicional:* aplique de nuevo el método de los mínimos cuadrados junto con la ecuación **2** para determinar el valor de E que mejor se ajuste a los valores calculados de (T, k). Comience de nuevo introduciendo la ecuación **2** en la forma $y = ax + b$.] Es conveniente calcular la pendiente de los mínimos cuadrados empleando una subrutina, ya que esto debe realizarse de manera repetida. Pruebe su programa con los siguientes datos:

$$M_A = 65.0 \text{ g/mol}$$

t(min)	$T = 94°C$ C_A(g/L)	$T = 110°C$ C_A(g/L)	$T = 127°C$ C_A(g/L)	$T = 142°C$ C_A(g/L)
10	8.1	3.5	1.5	0.72
20	4.3	1.8	0.76	0.36
30	3.0	1.2	0.50	0.24
40	2.2	0.92	0.38	0.18
50	1.8	0.73	0.30	0.15
60	1.5	0.61	0.25	0.12

*Problema de computadora.

Parte dos

Balances de materia

Capítulo 4

Fundamentos de los balances de materia

Al diseñar un nuevo proceso o analizar uno ya existente, es necesario tener en cuenta ciertas restricciones impuestas por la naturaleza. Por ejemplo, no es posible especificar que se alimenten 1000 g de plomo a un reactor y produzca 2000 g de plomo, de oro o de cualquier otra cosa. De igual manera, si sabe que el carbón que se quema a diario en la caldera de una planta de energía contiene 1500 lb_m de azufre, no necesita analizar las cenizas y los gases de combustión para saber que se desprenden, en promedio, 1500 lb_m de azufre por día de la caldera, de una u otra forma.

La base de ambas observaciones es la *ley de la conservación de la masa*, la cual establece que la masa no se crea ni se destruye. (Este libro no se ocupa de las conversiones casi infinitesimales entre masa y energía asociadas con las reacciones químicas.) Las relaciones basadas en la ley de conservación de la masa como "entrada total de masa = salida total de masa" o "(lb_m de azufre/día)$_{entra}$ = (lb_m de azufre/día)$_{sale}$" son ejemplos de **balances de masa** o **balances de materia**. El diseño de un nuevo proceso o el análisis de uno ya existente no están completos hasta que se establece que las entradas y salidas de todo el proceso, y de cada unidad por separado, satisfacen las ecuaciones de balance.

La Parte Dos de este libro, que se inicia con este capítulo, describe procedimientos para escribir balances de materia de unidades individuales de proceso y de procesos de unidades múltiples. Este capítulo presenta métodos para organizar la información conocida sobre las variables del proceso, plantear ecuaciones de balance de materia y resolver las incógnitas de las mismas. En los capítulos 5 y 6 se introducen diversas propiedades y leyes físicas que rigen el comportamiento de los materiales del proceso y se indica cómo tomar en cuenta, como debe ser, estas leyes y propiedades para formular el balance de materia.

4.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Explicar en sus propias palabras, de manera breve y clara, el significado de los siguientes términos: (a) *proceso intermitente* (por lotes), *semicontinuo*, *continuo*, *transitorio*, y en *estado estacionario*; (b) *recirculación* (y sus propósitos); (c) *purga* (y su objetivo); (d) *grados de libertad*; (e) *fracción de conversión* de algún reactivo limitante; (f) *porcentaje en exceso* de un reactivo; (g) *rendimiento* y *selectividad*; (h) *composición en base seca* de una mezcla que contenga agua; (i) *aire teórico* y *porcentaje de aire en exceso* en una reacción de combustión.
- Dada la descripción de un proceso, (a) dibujar y marcar en su totalidad el diagrama de flujo; (b) elegir una base de cálculo conveniente; (c) en un proceso de unidades múltiples, identificar aquellos subsistemas para los cuales podrían escribirse balances; (d) llevar a cabo el análisis de grados de libertad del sistema global y de cada posible subsistema; (e) escribir en orden las ecuaciones que emplearía para calcular las variables determinadas del proceso; y (f) realizar estimaciones. Debe ser capaz de realizar estos cálculos para procesos de unidades únicas y unidades múltiples, y para procesos que incluyan corrientes de recirculación, derivación (*bypass*) o purga. Si el sistema implica reacciones, debe ser capaz de utilizar balances de especies moleculares, especies atómicas o del grado de avance de la reacción, tanto para el análisis de grados de libertad como para los cálculos del proceso.

4.2 BALANCES

4.2a La ecuación general de balance

Suponga que el metano es un componente de las corrientes de alimentación y de salida de una unidad de proceso continuo, y que en un esfuerzo por determinar si la unidad se comporta como indica el diseño, se miden las velocidades de flujo másico de metano en ambas corrientes y se observa que son distintas ($\dot{m}_{entra} \neq \dot{m}_{sale}$).[1]



Hay varias explicaciones posibles para la diferencia observada entre las velocidades de flujo medidas, que:

1. El metano se consume como reactivo o se genera como producto en el interior de la unidad.
2. El metano se acumula en la unidad, quizá por adsorción sobre las paredes.
3. Hay fugas de metano en la unidad.
4. Las mediciones son incorrectas.

Si las mediciones son correctas y no hay fugas, lo único que podría explicar la diferencia entre las velocidades de flujo de entrada y de salida es la generación y consumo en la reacción, y la acumulación en el interior de la unidad de proceso.

El **balance** de una cantidad que se conserva (masa total, masa de una especie determinada, energía, momentum) en un sistema (una sola unidad de proceso, un conjunto de unidades o un proceso completo) se puede escribir de manera general como:

entrada	+	*generación*	−	*salida*	−	*consumo*	=	*acumulación*
(entra a través de las fronteras del sistema)		(se produce dentro del sistema)		(sale a través de las fronteras del sistema)		(se consume dentro del sistema)		(se acumula dentro del sistema)

(4.2-1)

El siguiente ejemplo ilustra el significado de cada término de la ecuación.

EJEMPLO 4.2-1 ***La ecuación general de balance***

Cada año llegan 50,000 personas a la ciudad, se van 75,000, nacen 22,000 y mueren 19,000. Escriba un balance de la población de la ciudad.

SOLUCIÓN Representaremos a las personas por la letra P:

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{salida} - \text{consumo} = \text{acumulación}$$

$$50{,}000\frac{P}{\text{año}} + 22{,}000\frac{P}{\text{año}} - 75{,}000\frac{P}{\text{año}} - 19{,}000\frac{P}{\text{año}} = A\left(\frac{P}{\text{año}}\right)$$

$$\Downarrow$$

$$A = -22{,}000\frac{P}{\text{año}}$$

Cada año la población de la ciudad pierde 22,000 personas.

---

[1]En general, se utilizará el símbolo m para representar una masa, $\dot{m}$ para la velocidad de flujo másico, n para el número de moles y $\dot{n}$ para la velocidad de flujo molar.

Es posible escribir dos tipos de balances:

1. ***Balances diferenciales*** o que indican lo que ocurre en un sistema en un instante determinado. Cada término de la ecuación de balance es una **velocidad** (de entrada, de generación, etcétera) y se da en las unidades de la cantidad balanceada dividida entre la unidad de tiempo (personas/año, g de SO_2/s, barriles/día). Éste es el tipo de balance que por lo general se aplica a un proceso continuo. (Vea el ejemplo 4.2-1.)
2. ***Balances integrales*** o que describen lo que ocurre entre dos instantes determinados. Cada término de la ecuación es una **porción** de la cantidad que se balancea y tiene la unidad correspondiente (personas, g de SO_2, barriles). Este tipo de balance suele aplicarse a procesos intermitentes o por lotes, y los dos instantes determinados son: el momento después de que se realiza la alimentación y el momento anterior al que se retire el producto.

El presente libro trata principalmente sobre balances diferenciales aplicados a sistemas continuos en estado estacionario y balances integrales aplicados a sistemas intermitentes entre sus estados inicial y final. El capítulo 11 considera los balances generales de sistemas en estado no-estacionario y muestra cómo se relacionan los balances integrales y diferenciales —de hecho, cómo se pueden derivar uno del otro.

Las reglas siguientes pueden aplicarse para simplificar la ecuación de balance de materia:

- *Si la cantidad balanceada es la masa total, establecer que generación* = 0 *y consumo* = 0. Excepto en las reacciones nucleares, es imposible crear o destruir la masa.
- *Si la sustancia balanceada es una especie no reactiva (ni reactivo ni producto), establecer que generación* = 0 *y consumo* = 0.
- *Si un sistema se encuentra en estado estacionario, establecer que acumulación* = 0, *sin importar lo que se esté balanceando.* Por definición, en un sistema en estado estacionario nada cambia con el tiempo, incluyendo la cantidad de la variable que se balancea.

4.2b Balances de procesos continuos en estado estacionario

En procesos continuos en estado estacionario, el término de acumulación de la ecuación general de balance, ecuación 4.2-1, es igual a cero, por lo cual la ecuación se simplifica como sigue:

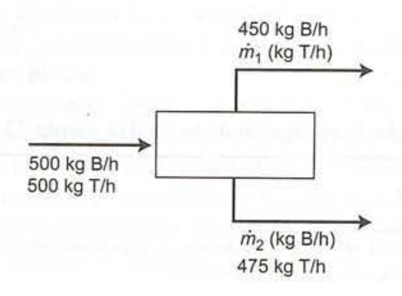
$$\boxed{\text{entrada} + \text{generación} = \text{salidas} + \text{consumo}} \qquad \textbf{(4.2-2)}$$

Si se realiza el balance de una especie no reactiva o de la masa total, los términos de generación y consumo son iguales a cero y la ecuación se reduce a *entrada* = *salida*.

EJEMPLO 4.2-2 ***Balances de materia en un proceso de destilación continua***

Cada hora se separan, por destilación en dos fracciones, 1000 kilogramos de una mezcla de benceno (B) y tolueno (T) que contiene 50% de benceno por masa. La velocidad del flujo másico del benceno en la corriente superior es 450 kg B/h y la del tolueno en la corriente inferior es 475 kg T/h. La operación se encuentra en estado estacionario. Escriba los balances del benceno y del tolueno para calcular las velocidades de flujo desconocidas de los componentes en las corrientes de salida.

SOLUCIÓN El siguiente esquema ilustra el proceso:



Como el proceso se encuentra en estado estacionario, no se acumula nada en el sistema, de manera que el término de acumulación es igual a cero en todos los balances de materia. Además, como no ocurren reacciones químicas, no puede haber términos de generación o consumo distintos de cero. Por tanto, la ecuación 4.2-2 toma la forma simple *entrada* = *salida* para todos los balances.

Balance de benceno $500 \text{ kg B/h} = 450 \text{ kg B/h} + \dot{m}_2$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\dot{m}_2 = 50 \text{ kg B/h}}$$

Balance de tolueno $500 \text{ kg T/h} = \dot{m}_1 + 475 \text{ kg T/h}$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\dot{m}_1 = 25 \text{ kg T/h}}$$

Compruebe sus cálculos:

Balance total de masa $1000 \text{ kg/h} = 450 + \dot{m}_1 + \dot{m}_2 + 475$ (todas en kg/h)

$$\Downarrow \; \dot{m}_1 = 25 \text{ kg/h}, \; \dot{m}_2 = 50 \text{ kg/h}$$

$$1000 \text{ kg/h} = 1000 \text{ kg/h}$$

4.2c Balances integrales en procesos intermitentes (por lotes)

Un reactor intermitente produce amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. En el tiempo $t = 0$ hay n_0 mol de NH_3 en el reactor, y en un tiempo posterior t_f finaliza la reacción y se retira el contenido del reactor, el cual incluye n_f mol de amoniaco. Entre t_0 y t_f no entra ni sale amoniaco a través de las fronteras del reactor, de modo que la ecuación general de balance (ecuación 4.2-1) es sólo *generación = acumulación*. Más aún, la cantidad de amoniaco que se acumula en el reactor entre t_0 y t_f es simplemente $n_f - n_0$, la cantidad final menos la cantidad inicial.

El mismo razonamiento puede aplicarse a cualquier sustancia que participe en un proceso intermitente para obtener

$$\text{acumulación} = \text{salida final} - \text{entrada inicial (por definición)}$$
$$= \text{generación} - \text{consumo (por la ecuación 4.2-1)}$$

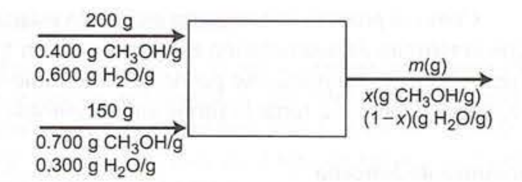
Igualando estas dos expresiones para determinar la acumulación se obtiene

$$\boxed{\text{entrada inicial} + \text{generación} = \text{salida final} + \text{consumo}} \qquad \textbf{(4.2-3)}$$

Esta ecuación es idéntica a la ecuación 4.2-2 para procesos continuos en estado estacionario excepto que, en este caso, los términos de entrada y salida denotan las cantidades iniciales y finales de la sustancia balanceada, en vez de las velocidades de flujo de ésta en las corrientes continuas de alimentación y de producto. Las palabras "inicial" y "final" pueden omitirse para abreviar, siempre y cuando se tenga claro el significado de "entrada" y "salida" dentro del contexto de los procesos intermitentes.

EJEMPLO 4.2-3 ***Balances en un proceso de mezclado intermitente***

Se tienen dos mezclas de metanol-agua en matraces distintos. La primera contiene 40.0% por peso de metanol, y la segunda 70.0% por peso de metanol. Si se combinan 200 g de la primera mezcla con 150 g de la segunda, ¿cuáles serán la masa y la composición del producto?



SOLUCIÓN Observe que las "corrientes" de entrada y salida que se muestran en el diagrama señalan los estados inicial y final de este proceso intermitente. Como no se lleva a cabo ninguna reacción, los términos de generación y consumo de la ecuación 4.2-3 pueden omitirse, de modo que todos los balances tienen la forma simple "*entrada = salida*".

Balance total de masa

$$200 \text{ g} + 150 \text{ g} = m$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{m = 350 \text{ g}}$$

Balance de metanol

$$\frac{200 \text{ g} \mid 0.400 \text{ g } CH_3OH}{\mid \text{ g}} + \frac{150 \text{ g} \mid 0.700 \text{ g } CH_3OH}{\mid \text{ g}} = \frac{m(\text{g}) \mid x(\text{g } CH_3OH)}{\mid (\text{g})}$$

$$\Downarrow \; m = 350 \text{ g}$$

$$\boxed{x = 0.529 \text{ g } CH_3OH/\text{g}}$$

Ahora se sabe todo respecto al producto, incluyendo la fracción másica del agua (¿cuál es?). El balance de agua nada más sirve para verificar la solución.

Balance de agua (Verifique que cada término aditivo tenga las unidades g H_2O.)

$$\text{entrada} = \text{salida}$$

$$(200)(0.600) + (150)(0.300) = (350)(1-0.529) \quad (\textit{Verifíquelo})$$

$$\Downarrow$$

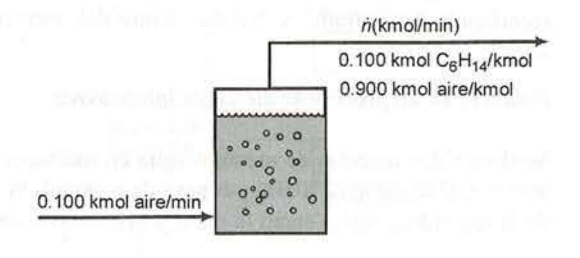
$$165 \text{ g } H_2O = 165 \text{ g } H_2O$$

4.2d Balances integrales en procesos semicontinuos y continuos

También es posible escribir balances integrales para procesos semicontinuos y continuos. El procedimiento consiste en escribir un balance diferencial del sistema y después integrarlo entre dos instantes determinados. (El capítulo 11 presenta una discusión general del procedimiento.) En la mayoría de los casos los cálculos necesarios son más complejos que los vistos hasta el momento; no obstante, algunos problemas de este tipo son bastante sencillos, como el del siguiente ejemplo.

EJEMPLO 4.2-4 ***Balance integral de un proceso semicontinuo***

Se burbujea aire en un tambor de hexano líquido a una velocidad de 0.100 kmol/min. La corriente de gas que sale del tambor contiene 10.0 mol% de vapor de hexano. El aire puede considerarse insoluble en el hexano líquido. Aplique un balance integral para estimar el tiempo requerido para vaporizar 10.0 m^3 del líquido.



SOLUCIÓN Comenzamos con un balance diferencial del aire. Como se supone que el aire no se disuelve en el líquido (*acumulación* = 0) ni reacciona con el hexano de la unidad de proceso (*generación* = *consumo* = 0), el balance se reduce a *entrada* = *salida*:

$$\frac{0.100 \text{ kmol aire}}{\text{min}} = \frac{0.900 \text{ kmol aire}}{\text{kmol}} \left| \frac{\dot{n}(\text{kmol})}{(\text{min})} \right. \Longrightarrow \dot{n} = 0.111 \text{ kmol/min}$$

A continuación escribimos un balance integral para el hexano, procediendo desde el tiempo $t = 0$ hasta $t = t_f$(min), el tiempo que se desea calcular. El balance tiene la forma *acumulación* = −*salidas* (*verifíquelo*). El término de acumulación, que es cambio total de los moles de hexano líquido en el sistema durante el tiempo t_f, debe ser negativo pues el hexano se está perdiendo en el sistema. Dado que el número total de moles de hexano evaporados ocupaban un volumen líquido de 10.0 metros cúbicos y (según la tabla B.1) la gravedad específica del hexano líquido es 0.659, el término de acumulación es igual a

$$\Delta n = \frac{-10.0 \text{ m}^3}{} \left| \frac{0.659 \text{ kg}}{\text{L}} \right| \frac{10^3 \text{ L}}{\text{m}^3} \left| \frac{1 \text{ kmol}}{86.2 \text{ kg}} \right. = -76.45 \text{ kmol } C_6H_{14}$$

El término de salida del balance es la velocidad a la cual el hexano abandona el sistema [$0.100\dot{n}$ (kmol C_6H_{14}/min)] multiplicada por el tiempo total del proceso, t_f(min). En consecuencia, el balance (*acumulación* = −*salida*) es

$$-76.45 \text{ kmol } C_6H_{14} = -0.100\dot{n}t_f$$

$$\Big\Downarrow \ \dot{n} = 0.111 \text{ kmol/min}$$

$$\boxed{t_f = 6880 \text{ min}}$$

AUTOEVALUACIÓN Se desea escribir los balances para cada una de las cantidades siguientes de un proceso continuo. Indique, en cada caso, las condiciones bajo las cuales la ecuación de balance toma la forma simple "entrada = salida". (Las soluciones de las dos primeras partes se dan como ilustraciones.)

1. Masa total. (Estado estacionario)
2. Masa de la especie A. (Estado estacionario, A no es reactivo)
3. Moles totales.
4. Moles de la especie A.
5. Volumen. (La respuesta indica por qué los volúmenes deben convertirse a masas o moles antes de escribir los balances.)

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

La corriente de alimentación y el efluente de un reactor químico contienen dióxido de azufre, pero este compuesto no es reactivo ni producto. Las velocidades de flujo volumétrico de ambas corrientes (L/min) se miden con rotámetros y se determinan las concentraciones de SO_2 de ambas (mol/L) con un cromatógrafo de gases. La velocidad de flujo molar del SO_2 en el efluente del reactor (definida como el producto de la velocidad de flujo volumétrico por la concentración) es 20% más baja que la velocidad de flujo molar del SO_2 en la alimentación. Piense en todas las explicaciones posibles para esta discrepancia.

4.3 CÁLCULOS DE BALANCES DE MATERIA

Todos los problemas de balance de materia son variaciones de un mismo tema: dados los valores de algunas variables de las corrientes de entrada y salida, derivar y resolver ecuaciones para otras. La resolución de ecuaciones por lo general es un asunto de álgebra simple, pero derivarlas de la descripción de un proceso y de los datos obtenidos de éste quizá plantee dificultades considerables. Quizá no sea obvio, a partir del enunciado del problema, lo que se sabe y lo que es preciso averiguar, por ejemplo, y no es raro ver a los estudiantes (en particular durante los exámenes) rascándose la cabeza y mirando al vacío durante una hora, debido a un problema que sólo debería tomarles diez minutos resolver.

En esta sección se describe un procedimiento para reducir la descripción de un proceso a un conjunto de ecuaciones, el cual puede resolverse para obtener las variables desconocidas del proceso. El método que describiremos no es la única manera de resolver problemas de balance de materia, pero siempre funciona y reduce al mínimo el tiempo dedicado a rascarse la cabeza y mirar el vacío.

4.3a Diagramas de flujo

En este libro y en los años por venir, tendrá que enfrentar problemas del tipo siguiente:

La deshidrogenación catalítica de propano se lleva a cabo en un reactor continuo de lecho empacado. Se precalientan a 670°C mil kilogramos por hora de propano puro antes de introducirlo al reactor. El gas efluente del reactor, que contiene propano, propileno, metano e hidrógeno, se enfría de 800°C a 110°C y se alimenta a una torre de extracción, donde propano y propileno se disuelven en aceite. Después, el aceite pasa a una torre de extracción donde se calienta y libera los gases disueltos; dichos gases se recomprimen y envían a una columna de destilación, en la cual se separan propano y propileno. La corriente de propano se recircula al precalentador del reactor uniéndose con la alimentación. La corriente de producto que procede de la columna de destilación contiene 98% de propileno, y la corriente de recirculación contiene 97% de propano. El aceite de extracción se recircula a la torre de absorción.

Cuando se recibe información de este tipo y se pide determinar algo sobre el proceso, es fundamental organizar los datos de manera conveniente para efectuar los cálculos subsecuentes. Lo más recomendable es dibujar el **diagrama de flujo** del proceso, usando recuadros u otros símbolos para representar las unidades de proceso (reactores, mezcladores, unidades de separación, etcétera) y líneas con flechas para representar las entradas y salidas.[2]

Por ejemplo, suponga que un gas que contiene N_2 y O_2 se combina con propano en una cámara de combustión intermitente, en la cual parte del oxígeno (pero no todo) reacciona con O_2 y C_3H_8 para formar CO_2 y H_2O; a continuación, el producto se enfría y el agua se condensa. El diagrama de flujo de este proceso de dos unidades puede representarse como se ve en la figura 4.3-1.

Cuando se emplea de manera adecuada, el diagrama de flujo del proceso ayuda a iniciar los cálculos de balance de materia y a mantenerlos en curso. Para ello, el diagrama debe *marcarse* en su totalidad desde que se dibuja, anotando los valores de las variables de proceso conocidas y los símbolos de las variables desconocidas en cada corriente de entrada y de salida. A partir de esto, el diagrama funciona como tablero de resultados para resolver el problema: a medida que se determina cada variable desconocida se anota su valor en el mismo, de modo que el diagrama proporciona un registro continuo del punto donde se encuentra la solución y de lo que aún debe hacerse.

A continuación se dan diversas sugerencias para marcar el diagrama de flujo a modo de obtener los mayores beneficios posibles del mismo al efectuar cálculos de balance de materia.

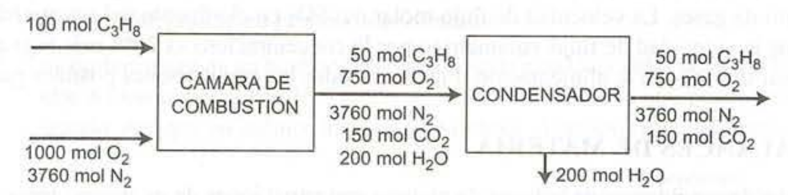


Figura 4.3-1 Diagrama de flujo de un proceso de combustión-condensación.

[2]En los diagramas de flujo profesionales se usan símbolos especiales para denotar diferentes tipos de unidades de proceso, como columnas de destilación y cambiadores de calor. En general, no usaremos estos símbolos en este libro, pues nuestro principal objetivo es explicar cómo hacer cálculos para balances de materia y energía. Los recuadros simples son muy adecuados para representar las unidades de proceso en los diagramas de flujo que dibuje para dichos cálculos.

1. ***Escriba los valores y las unidades de todas las variables de las corrientes conocidas en los sitios del diagrama donde se encuentran las corrientes.*** Por ejemplo, si la corriente contiene 21 mol% de O_2 y 79% de N_2 a 320°C y 1.4 atm y fluye a una velocidad de 400 mol/h, podría marcarse como sigue:

400 mol/h
$\longrightarrow$
0.21 mol O_2/mol
0.79 mol N_2/mol
T = 320°C, P = 1.4 atm

Al hacer esto para todas las corrientes del diagrama, contará con un resumen de la información conocida del proceso y cada variable estará asociada de manera conveniente con la parte del proceso con la cual se relaciona.

Las variables de las corrientes de interés primario en los problemas de balance de materiales son aquellas que indican la proporción de cada componente en la corriente (en procesos intermitentes) o la velocidad de flujo de cada componente (en procesos continuos). Esta información puede darse de dos maneras: como la cantidad total o la velocidad de flujo de la corriente y las fracciones de cada componente, o de manera directa, como la cantidad o velocidad de flujo de cada componente.

$\longrightarrow$	$\Longleftrightarrow$	100 kmol/min $\longrightarrow$
60 kmol N_2/min 40 kmol O_2/min		0.6 kmol N_2/kmol 0.4 kmol O_2/kmol
$\longrightarrow$	$\Longleftrightarrow$	10 lb_m de la mezcla $\longrightarrow$
3.0 lb_m CH_4 4.0 lb_m C_2H_4 3.0 lb_m C_2H_6		0.3 lb_m CH_4/lb_m 0.4 lb_m C_2H_4/lb_m 0.3 lb_m C_2H_6/lb_m

Una vez que se marca la corriente de alguna manera, es fácil calcular las cantidades que corresponden a la forma alternativa de marcarlas. (Verifique esto en los dos ejemplos que se acaban de dar.)

2. ***Asigne símbolos algebraicos a las variables desconocidas de las corrientes*** [por ejemplo, $\dot{m}$ (kg solución/min), x (lb_m N_2/lb_m), y n (kmol C_3H_8)], ***y escriba en el diagrama los nombres de estas variables y las unidades asociadas a ellas.*** Por ejemplo, si desconoce la velocidad de flujo de la corriente descrita en la primera ilustración del paso 1, puede marcarla como sigue

$\dot{n}$ (mol/h)
$\longrightarrow$
0.21 mol O_2/mol
0.79 mol N_2/mol
T = 320°C, P = 1.4 atm

mientras que, si conoce la velocidad de flujo pero desconoce las fracciones molares, puede marcar la corriente como sigue

400 mol/h
$\longrightarrow$
y(mol O_2/mol)
$(1 - y)$ (mol N_2/mol)
T = 320°C, P = 1.4 atm

Por último, quizá tenga que derivar y resolver una ecuación por cada incógnita que aparezca en el diagrama, y en consecuencia le convendrá mantener en el mínimo el número de incógnitas marcadas. Por ejemplo, al marcar el componente másico o las fracciones molares de una corriente, basta asignar nombres a todas las fracciones con excepción de una, ya que esta última debe ser 1 menos la suma de las demás. Si sabe que la masa de la corriente 1 es la mitad de la masa de la corriente 2, marque las masas de estas corrientes como m y $2m$ en lugar de m_1 y m_2; si sabe que hay una cantidad tres veces mayor de nitrógeno (por masa) que de oxígeno en la corriente, marque las fracciones de masa de O_2 y N_2 y(g O_2/g) y $3y$(g N_2/g) en vez de y_1 y y_2.

Cuando se da la velocidad de flujo volumétrico de una corriente, por lo general es útil marcar la velocidad de flujo másico o molar de dicha corriente o calcularla de manera directa, ya que casi nunca se escriben balances sobre características volumétricas.

Nota sobre la notación: aunque es posible emplear cualquier símbolo para representar una variable, se facilita la comprensión si se utiliza una notación consistente. En este libro emplearemos en general m para masa, $\dot{m}$ para velocidad de flujo másico, n para moles, $\dot{n}$ para velocidad de flujo molar, V para volumen, y $\dot{V}$ para velocidad de flujo volumétrico. Además, emplearemos x para las fracciones de componentes (de masa o molares) en corrientes líquidas y y para las fracciones en corrientes de gases.

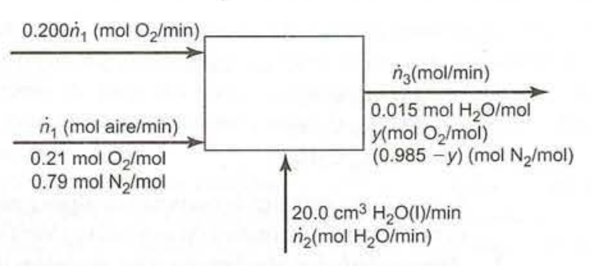
EJEMPLO 4.3-1 ***Diagrama de flujo de un proceso de humidificación y oxigenación de aire***

Un experimento sobre la velocidad de crecimiento de ciertos organismos requiere un medio de aire húmedo enriquecido con oxígeno. Se alimentan tres corrientes de entrada en una cámara de evaporación para producir una corriente de salida con la composición deseada.

A: agua líquida que se alimenta a velocidad de 20.0 cm³/min
B: aire (21 mol% de O_2 y el balance de N_2)
C: oxígeno puro, con velocidad de flujo molar equivalente a la quinta parte de la velocidad de flujo molar de la corriente B

Se analiza el gas de salida y se encuentra que contiene 1.5 mol% de agua. Construya un diagrama de flujo del proceso, indique en él las cantidades conocidas y calcule todas las variables desconocidas de las corrientes.

SOLUCIÓN



Notas sobre la manera de marcar el diagrama:

1. Como la velocidad de flujo conocida (20 cm³ H_2O/min) se da con el minuto como base, es más conveniente marcar todas las demás velocidades de flujo de las corrientes con esta base.
2. Una vez que se elige el nombre de la variable ($\dot{n}_1$) para la velocidad de flujo de aire, la información conocida sobre la relación entre las velocidades de flujo de aire y O_2 se puede emplear para marcar la velocidad de flujo de O_2 como 0.200 $\dot{n}_1$.
3. Las fracciones molares de los componentes de cualquier corriente deben sumar 1. Como se sabe que la fracción molar del H_2O en la corriente de salida es 0.015, una vez que se marca la fracción molar de O_2 como y, la de N_2 debe ser $1 - (y + 0.015) = (0.985 - y)$ (mol N_2/mol).

La cantidad $\dot{n}_2$ puede calcularse a partir de la velocidad de flujo volumétrico dada y la densidad del agua líquida:

$$\dot{n}_2 = \frac{20.0\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{O}}{\text{min}} \left| \frac{1.00\ \text{g H}_2\text{O}}{\text{cm}^3} \right| \frac{1\ \text{mol}}{18.02\ \text{g}} \Rightarrow \boxed{\dot{n}_2 = 1.11\ \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{min}}}$$

Las tres incógnitas restantes ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_3$, y y) pueden determinarse a partir de los balances, pues todos tienen la forma simple *entrada = salida* para este proceso no reactivo en estado estacionario. Los balances se escriben con facilidad haciendo referencia al diagrama de flujo.

Balance de H_2O

$$\dot{n}_2\left(\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{min}}\right) = \dot{n}_3 \frac{(\text{mol})}{(\text{min})} \left| \frac{0.015\ \text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol}} \right.$$

$$\Downarrow\ \dot{n}_2 = 1.11\ \text{mol/min}$$

$$\boxed{\dot{n}_3 = 74.1\ \frac{\text{mol}}{\text{min}}}$$

Balance molar total $0.200\dot{n}_1 + \dot{n}_1 + \dot{n}_2 = \dot{n}_3$

$$\Downarrow \quad \dot{n}_2 = 1.11 \text{ mol/min}, \quad \dot{n}_3 = 74.1 \text{ mol/min}$$

$$\boxed{\dot{n}_1 = 60.8 \frac{\text{mol}}{\text{min}}}$$

Balance de N_2

$$\frac{\dot{n}_1 \text{ (mol)}}{\text{(min)}} \left| \frac{0.79 \text{ mol } N_2}{\text{mol}} \right. = \frac{\dot{n}_3 \text{ (mol)}}{\text{(min)}} \left| \frac{(0.985 - y) \text{ (mol } N_2)}{\text{(mol)}} \right.$$

$$\Downarrow$$

$$0.79\dot{n}_1 = \dot{n}_3(0.985 - y)$$

$$\Downarrow \quad \dot{n}_1 = 60.8 \text{ mol/min}, \quad \dot{n}_3 = 74.1 \text{ mol/min}$$

$$\boxed{y = 0.337 \text{ mol } O_2/\text{mol}}$$

AUTOEVALUACIÓN A continuación se muestran diversas corrientes de proceso conocidas. Calcule las incógnitas indicadas en *términos de las variables conocidas de la corriente. La solución del primer problema se da como ilustración.*

1. 100 lb-mol[3] ⟶ Calcule n (lb-mol CH_4), m (lb$_m$ C_2H_4)

0.300 lb-mol CH_4/lb-mol
0.400 lb-mol C_2H_4/lb-mol
0.300 lb-mol C_2H_6/lb-mol

SOLUCIÓN

$$n = (0.300)(100) \text{ lb-mol } CH_4 = 30.0 \text{ lb-mol } CH_4$$

$$m = \frac{(0.400)(100) \text{ lb-mol } C_2H_4}{} \left| \frac{28.0 \text{ lb}_m \; C_2H_4}{\text{lb-mol } C_2H_4} \right. = 1120 \text{ lb}_m \; C_2H_4$$

2. 250 kg/h ⟶ Calcule $\dot{m}_T$ (kg C_7H_8/min) en términos de x

x(kg C_6H_6/kg)
$(1 - x)$(kg C_7H_8/kg)

3. 75 ml CCl_4 (líquido) ⟶ Calcule n (mol CCl_4)

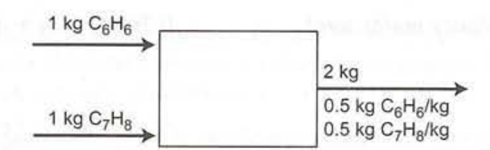
4. ⟶ Calcule $\dot{m}$ (kg total/s), $\dot{m}_{CO}$ (kg CO/s), y y (kg CO_2/kg total) en términos de $\dot{m}_{dg}$

50 kg H_2O/s
$\dot{m}_{dg}$ kg gas seco
0.25 kg CO/kg gas seco
0.75 kg CO_2/kg gas seco

4.3b Escala del diagrama de flujo y base de cálculo

Suponga que se mezcla 1 kilogramo de benceno con 1 kilogramo de tolueno. Es evidente que las salidas de este proceso simple son 2 kg de una mezcla que contiene 50% de benceno por masa.

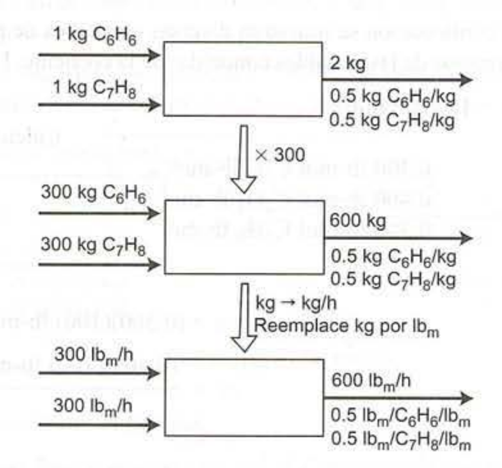
[3] Siempre que se dé una cantidad redondeada como 100 lb-mol, considérela como una base de cálculo exacta, de modo que tiene un número infinito de cifras significativas.



Se considera que el proceso ilustrado por este diagrama de flujo está **balanceado**, ya que se cumple con el balance de materia de ambos componentes del sistema —C_6H_6 y C_7H_8. [1 kg entrada = (2×0.5) kg salida en ambos casos.]

Observe ahora que las masas (*pero no las fracciones másicas*) de todas las corrientes podrían multiplicarse por un factor común y el proceso seguiría estando balanceado; además, las masas de las corrientes podrían cambiarse a velocidades de flujo másico y las unidades de masa de todas las variables de las corrientes (incluyendo las fracciones másicas) podrían cambiarse de kg a g o lb_m, o a cualquier otra unidad de masa, y el proceso continuaría estando balanceado.

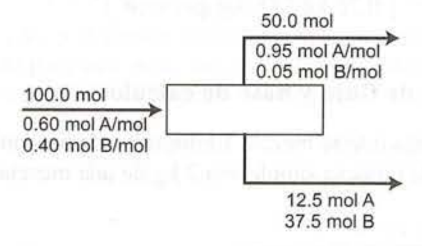
El procedimiento de cambiar los valores de todas las cantidades o velocidades de flujo de las corrientes por una cantidad proporcional sin que las composiciones de las corrientes cambien, se denomina **ajuste de escala** del diagrama de flujo —se llama **escala aumentada** cuando las cantidades finales de las corrientes son mayores que las cantidades originales y **escala reducida** cuando son menores.



Suponga que tiene un proceso balanceado y la cantidad o velocidad de flujo de una de las corrientes del proceso es n_1. Puede modificar la escala del diagrama de flujo para que la cantidad o velocidad de flujo de esta corriente sea n_2 multiplicando todas las cantidades o velocidades de flujo de la corriente por la relación n_2/n_1. Sin embargo, no es posible modificar la escala de las masas o de las velocidades de flujo másico a cantidades molares o viceversa mediante una simple multiplicación; las conversiones de este tipo deben efectuarse aplicando los métodos de la sección 3.3b.

EJEMPLO 4.3-2 ***Escala aumentada del diagrama de flujo de un proceso de separación***

Una mezcla 60-40 (en moles) de A y B se separa en dos fracciones. A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso.



Se desea lograr la misma separación con una alimentación continua de 1250 lb-mol/h. Modifique la escala del diagrama de flujo de acuerdo con esto.

SOLUCIÓN El factor escalar es

$$\frac{1250 \text{ lb-mol/h}}{100 \text{ ml}} = 12.5 \ \frac{\text{lb-mol/k}}{\text{mol}}$$

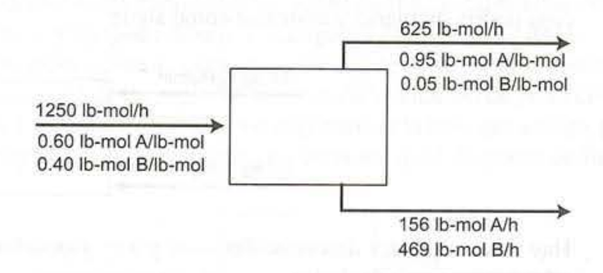
Las masas de todas las corrientes del proceso discontinuo se convierten en velocidades de flujo como sigue:

Alimentación: $\frac{100 \text{ mol}}{} \left| \frac{12.5 \text{ lb-mol/h}}{\text{mol}} \right. = 1250 \ \frac{\text{lb-mol}}{\text{h}}$ (como se especifica)

Corriente de producto ligero: (50.0)(12.5) = 625 lb-mol/h

Corriente de producto pesado: (12.5)(12.5) = 156 lb-mol de A/h
(37.5)(12.5) = 469 lb-mol de B/h

Las unidades de las fracciones molares de la corriente de producto ligero pueden cambiarse de mol/mol a lb-mol/lb-mol, pero sus valores siguen siendo los mismos. A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso en escala aumentada:



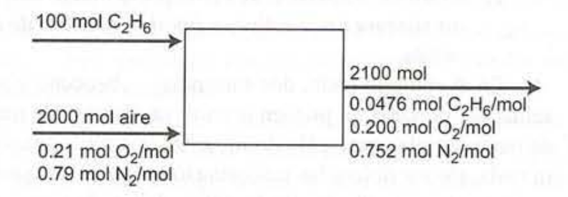
Como la escala de un proceso balanceado siempre puede modificarse, es posible llevar a cabo los cálculos de balance de materia basándose en cualquier conjunto conveniente de cantidades o velocidades de flujo de las corrientes y después realizar el ajuste a escala en el sentido que se desee. Una **base de cálculo** es una cantidad (en masa o moles), o velocidad de flujo (másico o molar), de una corriente o de un componente de la corriente de un proceso. El primer paso para balancear un proceso es elegir una base de cálculo; a continuación se determina si todas las incógnitas son consistentes con esta base.

Si el enunciado del problema indica la cantidad o velocidad de flujo de una corriente, por lo general es más conveniente emplear dicha cantidad como base de cálculo. Cuando se desconocen las cantidades o velocidades de flujo de las corrientes, se supone una de ellas, de preferencia aquella de la corriente de composición conocida. Si se conocen las fracciones másicas, se elige la masa total o velocidad de flujo másico de esa corriente (p. ej., 100 kg o 100 kg/h) como base; si se conocen las fracciones molares, se elige el número total de moles o la velocidad de flujo molar.

AUTOEVALUACIÓN

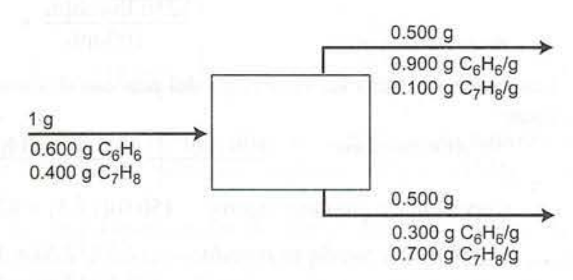
1. ¿Qué es un proceso balanceado? ¿Cómo se ajusta la escala de un diagrama de flujo? ¿Qué es una base de cálculo?
2. Los procesos que se muestran a continuación se balancearon utilizando las bases de cálculo que se indican. Modifique la escala como se pide y dibuje los diagramas de flujo de los procesos cuya escala se modificó.

   (a) Mezcla de C_2H_6 con aire. *Base de cálculo: 100 mol C_2H_6.*



Aumente la escala a una alimentación de 1000 kmol C_2H_6/h.

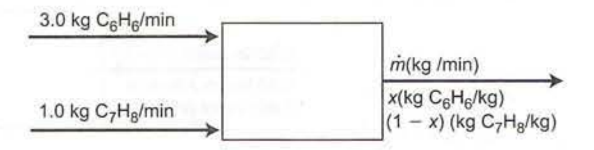
(b) Destilación de una mezcla de benceno-tolueno. *Base: 1 g de alimentación.*



Incremente la escala a una velocidad de flujo de 100 lb_m/min de la corriente de producto superior.

4.3c Balance de un proceso

Suponga que se mezclan 3.0 kg/min de benceno y 1.0 kg/min de tolueno. El diagrama de flujo del proceso podría dibujarse y marcarse como sigue:



Hay dos cantidades desconocidas —$\dot{m}$ y x— asociadas con el proceso, de modo que se requieren dos ecuaciones para calcularlas.

Las ecuaciones de balance de materia para este proceso no reactivo tienen todas la forma simple entrada = salida. Es posible escribir tres tipos de balances —de masa total, de benceno y de tolueno— y dos de ellos proporcionarán las ecuaciones necesarias para determinar $\dot{m}$ y x. Por ejemplo,

Balance de masa total: $$3.0\,\frac{\text{kg}}{\text{min}} + 1.0\,\frac{\text{kg}}{\text{min}} = \dot{m} \Rightarrow \boxed{\dot{m} = 4.0\text{ kg/min}}$$

Balance de benceno: $$3.0\,\frac{\text{kg C}_6\text{H}_6}{\text{min}} = \frac{\dot{m}(\text{kg})}{(\text{min})}\bigg|\frac{x(\text{kg C}_6\text{H}_6)}{(\text{kg})}$$

$$\Downarrow\ \dot{m} = 4.0\text{ kg/min}$$

$$\boxed{x = 0.75\text{ kg C}_6\text{H}_6/\text{kg}}$$

Una pregunta lógica que surge en este punto es hasta dónde puede aplicarse este procedimiento: por ejemplo, si tampoco se conociera una de las velocidades de flujo de entrada, ¿se podría haber escrito otro balance (el del tolueno) para calcularla? También es necesario considerar cuáles balances deben emplearse cuando hay varias opciones y el orden en que deben escribirse éstos.

Las respuestas a estas interrogantes no son obvias en forma alguna cuando el proceso incluye reacciones químicas, por lo cual pospondremos el tema por el momento. Las siguientes reglas se aplican para procesos no reactivos:

1. ***El número máximo de ecuaciones independientes que pueden derivarse escribiendo balances en un sistema no reactivo es igual al número de especies químicas en las corrientes de entrada y de salida.***

En el ejemplo dado, dos sustancias —benceno y tolueno— constituyen las corrientes de entrada y de salida del proceso; se pueden escribir un balance de masa o molar para cada compuesto y un balance total de masa o molar, pero sólo dos de estas tres ecuaciones son independientes —escribir la tercera no sirve para nada. (Si escribiera las tres ecuaciones en un esfuerzo por determinar tres variables desconocidas, realizaría un ejercicio algebraico bastante elaborado para comprobar que 1 = 1, o cualquier otro resultado poco informativo.)

2. ***Escriba primero aquellos balances que incluyan el menor número de variables desconocidas.***

En el ejemplo, el balance total de masa incluye sólo una incógnita, $\dot{m}$, mientras que los balances del benceno y tolueno incluyen $\dot{m}$ y x. Al escribir primero el balance total y después el del benceno, es posible resolver primero una ecuación con una incógnita y después una segunda ecuación también con una incógnita. Si en vez de ello se emplearan los balances del benceno y del tolueno, sería necesario resolver dos ecuaciones simultáneas con dos incógnitas; se hubieran obtenidos las mismas respuestas, pero con mayor esfuerzo.

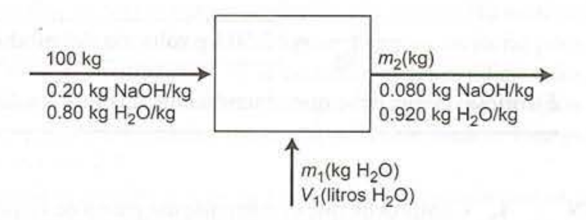
EJEMPLO 4.3-3 ***Balances de una unidad de mezclado***

Una solución acuosa de hidróxido de sodio contiene 20.0% de NaOH por masa. Se desea producir una solución de NaOH al 8.0% diluyendo la corriente de la solución al 20% con una corriente de agua pura. Calcule las proporciones (litros H_2O/kg solución de alimentación) y (kg solución del producto/kg solución de alimentación).

SOLUCIÓN

- **Elija la base de cálculo** —una cantidad o velocidad de flujo de alguna de las corrientes de alimentación o de producto— **y después dibuje y marque el diagrama de flujo**.

  Elegiremos de manera arbitraria como base 100 kg de solución de alimentación al 20% (también podría elegir una velocidad de flujo de 100 lb_m/min de la solución de producto al 8%, o 10 toneladas de agua de dilución. Los resultados finales no dependen de la base que se elija, porque sólo se pide encontrar las proporciones de las cantidades en las corrientes). El diagrama de flujo es el siguiente:



- **Exprese lo que el problema le pide determinar, en términos de las variables marcadas en el diagrama de flujo.** Las cantidades deseadas son $V_1/100$ (litros H_2O/kg solución de alimentación) y $m_2/100$ (kg solución de producto/kg solución de alimentación). Por tanto, es necesario calcular las variables V_1 y m_2.
- **Cuente las variables desconocidas y las ecuaciones que las relacionan.**

  Si el número de incógnitas es igual al número de ecuaciones independientes que las relacionan, el problema tiene solución; de lo contrario, o bien olvidó algunas relaciones o el problema no está bien definido. En el segundo caso, no tiene objeto perder el tiempo dedicándose a cálculos prolongados.

  (a) Incógnitas. Examinando el diagrama de flujo se ve que hay tres variables desconocidas —m_1, m_2 y V_1.

  (b) Ecuaciones. *En un proceso no reactivo que incluya N especies, es posible escribir hasta N ecuaciones independientes de balance de materia.* Como hay dos especies en este proceso (hidróxido de sodio y agua) es posible escribir dos balances. Se podrían escribir balances para el hidróxido de sodio, el agua, la masa total, el sodio atómico, el hidrógeno atómico, etcétera; lo importante es que una vez que se hayan escrito dos de ellos, ya no se podrá obtener información adicional escribiendo un tercero.

  Como sólo podemos escribir dos balances de materiales, necesitaremos una tercera ecuación para resolver las tres incógnitas (m_1, m_2 y V). Por fortuna contamos con ella: la masa y el volumen del agua de dilución, m_1 y V_1, se relacionan mediante la densidad del agua líquida, dato conocido. Por tanto, se tienen ya tres ecuaciones con tres incógnitas y es posible resolver el problema.
- **Describa el procedimiento de solución.**

  Todos los balances para este sistema tienen la forma *entrada = salida*. Por ejemplo, el balance de masa total es 100 kg + m_1 = m_2. En el diagrama de flujo se observa que los balances de masa total y agua incluyen, cada uno, dos incógnitas (m_1 y m_2); el balance del hidróxido de sodio sólo presenta una incógnita (m_2); y la relación de densidad del agua incluye dos incógnitas (m_1 y V_1). En consecuencia, comenzaremos a resolver el problema escribiendo el balance del NaOH para m_2, y

después escribiendo el balance de masa total o de agua para despejar m_1; por último, se determinará V_1 a partir de m_1 y la densidad.

- **Balance de NaOH** (entrada = salida).

$$(0.20 \text{ kg NaOH/kg})(100 \text{ kg}) = (0.080 \text{ kg NaOH/kg})m_2 \Longrightarrow m_2 = 250 \text{ kg NaOH}$$

Es muy conveniente escribir las variables calculadas en el diagrama de flujo tan pronto se conozcan, para poder emplearlas con facilidad en cálculos posteriores. Por tanto, en este momento escribiríamos 250 como valor de m_2 en el diagrama de flujo.

- **Balance de masa total** (entrada = salida).

$$100 \text{ kg} + m_1 = m_2 \xrightarrow{m_2 = 250 \text{ kg}} m_1 = 150 \text{ kg } H_2O$$

- **Volumen del agua de dilución.** Aunque no se indica la temperatura o presión a la cual se realiza la mezcla, la densidad del agua líquida es una cantidad casi constante de 1.00 kg/litro (vea la ecuación 3.1-2). Conforme a esto, podemos calcular:

$$V_1 = \frac{150 \text{ kg}}{} \left| \frac{1.00 \text{ litro}}{\text{kg}} \right. = 150 \text{ litros}$$

- **Proporciones que pide el enunciado del problema.**

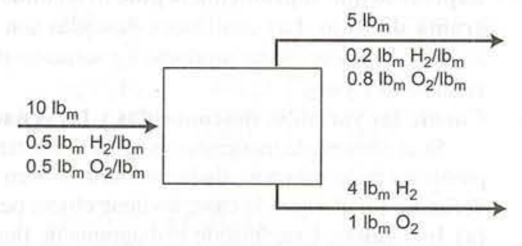
$$\frac{V_1}{100 \text{ kg}} = \boxed{1.50 \text{ litros } H_2O\text{/kg solución de alimentación}}$$

$$\frac{m_2}{100 \text{ kg}} = \boxed{2.50 \text{ kg solución del producto/kg solución de alimentación}}$$

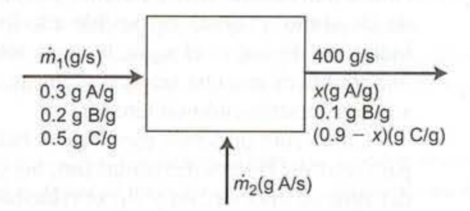
Ejercicio: compruebe que obtendría los mismos resultados con una base de cálculo distinta.

AUTOEVALUACIÓN

1. Compruebe que el siguiente diagrama de flujo ilustra un proceso balanceado escribiendo tres balances.



2. Indique qué balances escribiría y en qué orden, para despejar las variables desconocidas de las corrientes del siguiente proceso:



4.3d Análisis de los grados de libertad

Cualquiera que haya realizado cálculos de balance de materia ha tenido la frustrante experiencia de invertir demasiado tiempo en derivar e intentar resolver ecuaciones para variables desconocidas del proceso, sólo para descubrir que no cuenta con suficiente información. Antes de realizar cálculos prolongados, puede usar un diagrama de flujo bien elaborado y marcado para determinar si cuenta con suficiente información para resolver un problema dado. El procedimiento para ello se denomina **análisis de los grados de libertad**.

Para llevar a cabo un análisis de los grados de libertad, dibuje el diagrama de flujo y márquelo en su *totalidad*, cuente las variables desconocidas del diagrama y luego cuente las ecuaciones *independientes* que las relacionan,[4] y reste el segundo número del primero. El resultado es el número de *grados de libertad del proceso*, $n_{df}(= n_{incógnitas} - n_{ec.\ indep.})$. Hay tres posibilidades:

1. Si $n_{df} = 0$, hay n ecuaciones independientes con n incógnitas y el problema, en principio, puede resolverse.
2. Si $n_{df} > 0$, hay más incógnitas que ecuaciones independientes que las relacionen, y por lo menos deben especificarse n_{df} valores de variables adicionales antes de poder calcular los valores de las variables restantes. Puede ser que se hayan pasado por alto algunas relaciones o que el problema está *subespecificado* y tenga una cantidad infinita de soluciones; en cualquier caso, es muy probable que hacer cálculos resulte una pérdida de tiempo.[5]
3. Si $n_{df} < 0$, hay más ecuaciones independientes que incógnitas. Puede ser que el diagrama de flujo no esté marcado por completo, o que el problema tenga un exceso de especificaciones con relaciones redundantes y quizá inconsistentes. De nuevo, no tiene caso intentar resolverlo hasta balancear las ecuaciones y las incógnitas.

Las ecuaciones para relacionar las variables desconocidas de las corrientes de proceso pueden derivarse de lo siguiente:

1. ***Balances de materia.*** Para un proceso no reactivo se pueden escribir sólo n_{ms} balances de materia independientes, donde n_{ms} es el número de especies moleculares (es decir, CH_4, O_2) que participan en el proceso. Por ejemplo, si el benceno y el tolueno son las especies en las corrientes que entran y salen de una columna de destilación, es posible escribir balances para benceno, tolueno, masa total, carbono atómico, hidrógeno atómico, etcétera; pero, cuando mucho, dos de estos balances serán independientes. Si se escriben balances adicionales, no serán independientes de los primeros y, por consiguiente, no aportarán nueva información.

   En un proceso reactivo el procedimiento es más complicado. Este punto se discute más ampliamente en la sección 4.7.
2. ***Balance de energía*** (capítulos 7 a 9). Si la cantidad de energía que se intercambia entre el sistema y sus alrededores se especifica, o si es una de las variables desconocidas del proceso, el balance de energía provee una relación entre los flujos y las temperaturas de los materiales de entrada y de salida.
3. ***Especificaciones del proceso.*** El enunciado del problema puede especificar cómo se relacionan las diferentes variables del proceso. Por ejemplo, puede indicar que de la acetona que se alimenta a un condensador [con velocidad de flujo = $\dot{m}_1$ (kg de acetona/s)], 40% aparece en una corriente de condensado [velocidad de flujo = $\dot{m}_2$ (kg de acetona/s)]. Por lo tanto, una ecuación para este sistema sería $\dot{m}_2 = 0.40\ \dot{m}_1$.
4. ***Propiedades y leyes físicas.*** Dos de las variables desconocidas pueden ser la masa y el volumen de una corriente de material, en cuyo caso la tabla de gravedad específica para líquidos y sólidos o la ecuación de estado de los gases (capítulo 5) proporcionaría una ecuación para relacionar esas variables. En otros casos, las condiciones de saturación o equilibrio de una o más de las corrientes del proceso (capítulo 6), pueden dar las relaciones necesarias.
5. ***Restricciones físicas.*** Por ejemplo, si las fracciones molares de tres componentes de un sistema se marcan como x_A, x_B y x_C, entonces una relación entre estas variables sería $x_A + x_B + x_C = 1$. (Si en vez de x_C la última fracción se marca como $1 - x_A - x_B$, entonces se tiene una variable menos y una ecuación menos por la cual preocuparse.)

---

[4]Las ecuaciones son independientes si no puede derivar una sumando y restando combinaciones de las demás. Por ejemplo, sólo dos de las tres ecuaciones $x = 3$, $y = 2$ y $x + y = 5$ son independientes; cualquiera se puede obtener de las otras dos mediante una suma o resta.

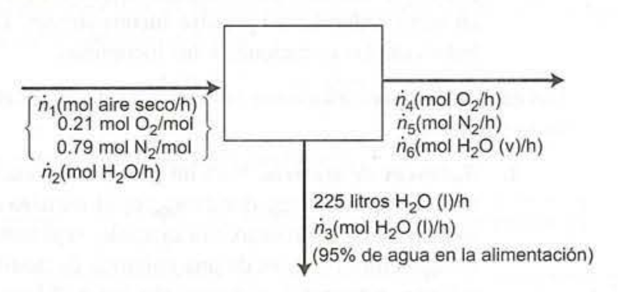
[5]Cuando el proceso propuesto tiene un número positivo de grado de libertad, n_{df}, es posible efectuar una *optimización del proceso*. El ingeniero elige n_{df} *variables de diseño* y les asigna valores, calcula los valores de las variables restantes del sistema mediante las ecuaciones para este último, y calcula una *función objetiva* a partir del conjunto completo de variables del sistema. La función objetiva puede ser un costo, una utilidad o una tasa de rendimiento sobre la inversión. El objetivo es encontrar el conjunto de valores de variables de diseño que rinda el valor máximo o mínimo de la función objetiva.

6. ***Relaciones estequiométricas.*** Si se presentan reacciones químicas en un sistema, las ecuaciones estequiométricas de éstas (p. ej., $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$) proporcionan relaciones entre las cantidades de los reactivos que se consumen y los productos que se generan. En la sección 4.7 veremos cómo se incorporan estas relaciones al análisis de grados de libertad.

EJEMPLO 4.3-4 ***Análisis de los grados de libertad***

Una corriente de aire húmedo entra a un condensador en el cual se condensa 95% del vapor de agua del aire. Se mide la velocidad de flujo del condensado (el líquido que sale del condensador) y se determina que es 225 L/h. Es posible considerar que el aire seco contiene 21 mol% de oxígeno, y que el resto es nitrógeno. Calcule la velocidad de flujo de la corriente de gas que sale del condensador y las fracciones molares de oxígeno, nitrógeno y agua en esa corriente.

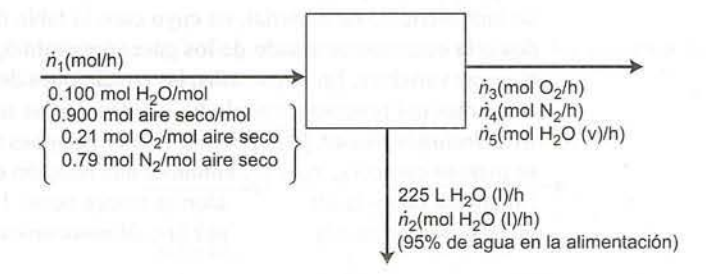
SOLUCIÓN ***Base: 225 L/h de condensado***



Primero realizaremos el análisis de los grados de libertad. Hay seis incógnitas en el diagrama de flujo: $\dot{n}_1$ a $\dot{n}_6$. Se pueden realizar tres balances de materia —uno para cada especie—. En consecuencia, es preciso encontrar tres relaciones adicionales para resolver todas las incógnitas. Una es la relación entre la velocidad de flujo volumétrico y molar del condensado: podemos determinar $\dot{n}_3$ a partir de la velocidad de flujo volumétrico dada y la gravedad específica y el peso molecular conocido del agua líquida. La segunda es el hecho de que 95% del agua se condensa. Esta especificación proporciona una relación entre $\dot{n}_3$ y $\dot{n}_2$ ($\dot{n}_3 = 0.95\,\dot{n}_2$).

No obstante, ninguna información del enunciado del problema constituye una base para establecer una sexta relación, de modo que hay un grado de libertad. Por consiguiente, el problema está subespecificado y no tiene objeto intentar resolverlo. Sin el diagrama de flujo hubiese sido difícil ver esto y se hubiese perdido mucho tiempo realizando un esfuerzo fútil.

Suponga ahora que nos proporcionan más información —por ejemplo, que el aire de entrada contiene 10.0 mol% de agua—. Entonces, el diagrama de flujo sería como sigue:



El análisis de los grados de libertad indica que hay cinco incógnitas y se cuenta con cinco ecuaciones para despejarlas [tres balances molares, la relación de densidad entre $\dot{V}_2$ (= 225 L/h) y $\dot{n}_2$, y la condensación fraccionaria], entonces hay cero grados de libertad. En principio, el problema sí puede resolverse. A continuación se plantea la solución —antes de realizar cualquier cálculo algebraico o numérico— escribiendo las ecuaciones en un orden de solución eficiente (primero las de una sola incógnita, y después los pares de ecuaciones simultáneas, etcétera) y encerrando en un círculo las variables para las cuales se resolverá cada ecuación o conjunto de ecuaciones simultáneas. Para resolver este pro-

blema, es posible encontrar un procedimiento que no incluya ecuaciones simultáneas. (Verifique que las unidades sean correctas en cada ecuación.)

- ***Relación de densidad.***

$$\dot{n}_2\left(\frac{\text{mol H}_2\text{O(l)}}{\text{h}}\right)=\frac{225\text{ L H}_2\text{O (1)}}{\text{h}}\left|\frac{1.00\text{ kg H}^2\text{O(1)}}{\text{L}}\right|\frac{1\text{ mol H}_2\text{O}}{18.0\times10^{-3}\text{ kg}}$$

- ***Condensación de 95%.*** $\dot{n}_2 = 0.95\ (0.100\ \dot{n}_1)$
- ***Balance de O_2.*** $\dot{n}_1(0.900)(0.21) = \dot{n}_3$
- ***Balance de N_2.*** $\dot{n}_1(0.900)(0.79) = \dot{n}_4$
- ***Balance de H_2O.*** $\dot{n}_1(0.100) = \dot{n}_2 + \dot{n}_5$
- ***Velocidad total del flujo de gas de salida.*** $\dot{n}_{total} = \dot{n}_3 + \dot{n}_4 + \dot{n}_5$
- ***Composición del gas de salida.*** $y_{O_2} = \dot{n}_3/\dot{n}_{total}$, $y_{N_2} = \dot{n}_4/\dot{n}_{total}$, $y_{H_2O} = \dot{n}_5/\dot{n}_{total}$

Realice las operaciones algebraicas y numéricas necesarias como ejercicio.

4.3e Procedimiento general para calcular el balance de materia en procesos de unidades únicas

A continuación se resume el método para resolver problemas que se explicó en las secciones anteriores y varias sugerencias de procedimiento adicionales. Dada la descripción de un proceso, los valores de una serie de variables de proceso y una lista de las cantidades que se determinarán:

1. ***Elija como base de cálculo una cantidad o velocidad de flujo de una de las corrientes de proceso.***
   - En general, si el enunciado del problema indica una cantidad o la velocidad de flujo de una corriente, es conveniente emplearla como base de cálculo. De este modo, las cantidades que se calculen después corresponderán a la escala correcta.
   - Si se indican varias cantidades o velocidades de flujo de corrientes, úselas siempre de manera colectiva como base.
   - Cuando el enunciado del problema no especifica ninguna cantidad ni velocidad de flujo de una corriente, tome como base una cantidad o velocidad de flujo de una corriente de composición conocida arbitrarias (p. ej., 100 kg o 100 kg/h si se conocen todas las fracciones másicas, o 100 mol o 100 mol/h si se conocen todas las fracciones molares).
2. ***Dibuje un diagrama de flujo y anote en él los valores de todas las variables conocidas, incluyendo la base de cálculo. Después marque en el diagrama todas las variables desconocidas de las corrientes.***
   - *El diagrama de flujo está marcado por completo si es posible expresar la masa o la velocidad de flujo másico (o bien los moles o la velocidad de flujo molar) de cada componente de cada corriente en términos de las cantidades marcadas*. Las variables que se marcan para cada corriente de proceso deben incluir, en consecuencia, alguno de los siguientes factores:
     (a) la masa total [p. ej., m_1(kg)] o la velocidad de flujo másico [$\dot{m}_1$ (kg/s)] y las fracciones másicas de todos los componentes de la corriente [p. ej., y_{CH_4} (kg CH_4/kg)], *o*
     (b) los moles totales [p. ej., n_1(kmol)] o la velocidad de flujo molar [$\dot{n}_1$(kmol/s)] y las fracciones molares de todos los componentes de la corriente [p. ej., y_{CH_4}(kmol CH_4/kmol)], *o*
     (c) para cada componente de la corriente, la masa [p. ej., m_{H_2}(kg H_2)], la velocidad de flujo másico [$\dot{m}_{H_2}$ (kg SO_2/s)], mol [n_{CO}(kmol CO)], o la velocidad de flujo molar [$\dot{n}_{CO}$ (kmol CO/s)].
   - Si el problema indica (o es fácil determinar) la cantidad o la velocidad de flujo o cualquiera de las fracciones componentes de una corriente, marque la cantidad total de la corriente o la velocidad de flujo y las fracciones componentes (categorías de los incisos (a) y (b) de la lista precedente). Si sólo conoce las especies presentes, pero carece de información cuantitativa, marque las cantidades de componentes o las velocidades de flujo (categoría (c) en la lista precedente). Cualquier tipo de sistema de marcado funcionará para cualquier corriente, pero los cálculos algebraicos suelen simplificarse al seguir estas reglas generales.
   - Trate de incorporar las relaciones dadas entre las cantidades desconocidas en el marcado. Por ejemplo, si usted sabe que la velocidad de flujo molar de la Corriente 2 es el doble que aquella de la Corriente 1, marque las velocidades de flujo como $\dot{n}_1$ y $2\dot{n}_1$ en vez de $\dot{n}_1$ y $\dot{n}_2$.

- Marque las cantidades volumétricas sólo si se dan en el enunciado del problema o si le piden que las calcule. Escriba balances de masa o molares, pero no balances de volumen.

3. ***Exprese lo que el enunciado del problema pide en términos de las variables marcadas.*** Así sabrá cuáles incógnitas debe despejar para resolver el problema.
4. ***Si le dan unidades mixtas de masa y molares para una corriente*** (p. ej., velocidad de flujo másico total y fracciones molares de los componentes, o viceversa), ***transforme todas las cantidades a una misma base aplicando los métodos de la sección 3.3.***
5. ***Haga el análisis de grados de libertad.*** Cuente las incógnitas e identifique las ecuaciones que las relacionen. Las ecuaciones pueden ser de cualquiera de los seis tipos que se mencionan en la sección 4.3d: balances de materia, un balance de energía, especificaciones de proceso, relaciones entre propiedades y leyes físicas, restricciones físicas y relaciones estequiométricas. Si observa que hay más variables desconocidas que ecuaciones o viceversa, determine qué está mal (p. ej., quizá no marcó todo el diagrama de flujo, o hay una relación adicional que no tomó en cuenta, o una o más de sus ecuaciones no son independientes de las demás, o el problema está subespecificado o tiene exceso de especificaciones). En caso de que el número de incógnitas no sea igual al número de ecuaciones, no tiene objeto que pierda el tiempo intentando resolver el problema.
6. ***Si el número de incógnitas es igual al número de ecuaciones que las relacionan*** (es decir, si el sistema tiene cero grados de libertad), ***escriba las ecuaciones en un orden eficiente (minimizando las ecuaciones simultáneas) y encierre en un círculo las variables que despejará*** (como en el ejemplo 4.3-4). Comience por ecuaciones que sólo incluyan una variable desconocida, luego por pares de ecuaciones simultáneas que contengan dos variables desconocidas, etcétera. *No realice operaciones algebraicas o aritméticas en este paso.*
7. ***Resuelva las ecuaciones,*** ya sea a mano o con *software* para resolver ecuaciones. La solución a mano debe ser fácil, puesto que ya planteó un procedimiento eficiente.
8. ***Calcule las cantidades que se solicitan en el enunciado del problema en caso de que no las haya calculado con anterioridad.***
9. ***Si se dio una cantidad o velocidad de flujo n_g de una corriente en el enunciado del problema, y otro valor n_c se eligió como base de cálculo o se determinó para esta corriente, modifique la escala del proceso balanceado tomando en cuenta la relación n_g/n_c para obtener el resultado final.***

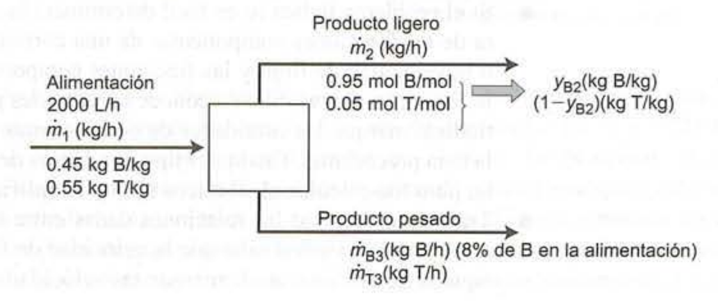
Este procedimiento se ilustra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 4.3-5 ***Balances de materia en una columna de destilación***

Una mezcla líquida que contiene 45.0% de benceno (B) y 55.0% de tolueno (T) por masa se alimenta a una columna de destilación. La corriente de producto que sale por la parte superior de la columna (*producto ligero*) contiene 95.0 mol% de B y la corriente de producto que sale por la parte inferior contiene 8.0% del benceno alimentado a la columna (lo cual implica que el 92% del benceno sale con el producto ligero). La velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación es 2000 L/h y la gravedad específica de la mezcla de alimentación es 0.872. Determine la velocidad de flujo másico de la corriente de producto ligero, y la velocidad de flujo másico y la composición (fracciones másicas) de la corriente de producto que sale por la parte inferior.

SOLUCIÓN Ilustraremos de manera explícita la implementación de los pasos del procedimiento que se acaba de describir.

1. ***Elija una base.*** Como no hay motivo para hacer lo contrario. se elige la velocidad de flujo de la corriente de alimentación dada (2000 L/h) como base de cálculo.
2. ***Dibuje y marque un diagrama de flujo.***



Observe varias cosas sobre la manera de marcar el diagrama de flujo:

- Se indica una velocidad de flujo volumétrico para la corriente de alimentación, pero se necesitarán velocidades de flujo y fracciones másicas para los balances. Por consiguiente, la velocidad de flujo másico de la corriente debe considerarse como una variable desconocida del proceso y marcarse como tal en el diagrama. Su valor se determinará a partir de la velocidad de flujo volumétrico conocida y la densidad de la corriente de alimentación.
- Como se escribirán balances de masa, las fracciones molares dadas de los componentes de la corriente de producto ligero deberán convertirse en fracciones de masa. En consecuencia, las fracciones másicas se marcan como incógnitas.
- Podría haber marcado la velocidad de flujo másico y las fracciones másicas de la corriente inferior como se hizo con la superior. No obstante, como se carece de información sobre la velocidad de flujo o la composición de esta corriente, se procedió a marcar las velocidades de flujo de los componentes (siguiendo la regla general del paso 2 del procedimiento general).
- Las velocidades de flujo másico de cada componente de todas las corrientes de proceso pueden expresarse en términos de las cantidades anotadas y las variables. (Verifique esto.) Por ejemplo, las velocidades de flujo del tolueno (kg T/h) en las corrientes de alimentación, producto ligero y producto pesado, son, en forma respectiva, $0.55\dot{m}_1$, $\dot{m}_2(1 - y_{B2})$, y $\dot{m}_{T3}$. Por tanto, el diagrama de flujo se encuentra marcado en su totalidad.
- La división 8%-92% de benceno entre las corrientes de producto no constituye una velocidad de flujo ni una variable de composición de una corriente; sin embargo, se escribe en el diagrama para recordar que es una relación adicional entre las variables de las corrientes y, en consecuencia, debe incluirse en el análisis de grados de libertad.

3. ***Escriba expresiones para las cantidades que se solicitan en el enunciado del problema.*** En términos de las cantidades marcadas en el diagrama de flujo, las cantidades a determinar son $\dot{m}_2$ (la velocidad de flujo másico del producto ligero), $\dot{m}_3 = \dot{m}_{B3} + \dot{m}_{T3}$ (la velocidad de flujo másico del producto pesado), $x_B = \dot{m}_{B3}/\dot{m}_3$ (fracción másica del benceno en el producto pesado), y $x_T = 1 - x_B$ (fracción másica del tolueno). Una vez que se determinen $\dot{m}_2$, $\dot{m}_{B3}$ y $\dot{m}_{T3}$, el problema casi se habrá resuelto.

4. ***Transforme las unidades mixtas de la corriente de producto ligero*** (vea el procedimiento en el ejemplo 3.3-3 del capítulo anterior).

Base: 100 kmol de producto ligero $\Longrightarrow$ 95.0 kmol B, 5.00 kmol T

$\Longrightarrow$ (95.0 kmol B) × (78.11 kg B/kmol B) = 7420 kg B, (5.00 × 92.13) = 461 kg T

$\Longrightarrow$ (7420 kg B) + (461 kg T) = 7881 kg mezcla

$\Longrightarrow$ y_{B2} = (7420 kg B)/(7881 kg mezcla) = 0.942 kg B/kg (anótelo en el diagrama)

Los pesos moleculares del benceno (78.11) y el tolueno (92.13) se tomaron de la tabla B.1.

5. ***Lleve a cabo un análisis de grados de libertad.***

Hay 4 incógnitas ($\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$, $\dot{m}_{B3}$, $\dot{m}_{T3}$)
−2 balances de materia (porque hay dos especies moleculares en este proceso no reactivo)
−1 relación de densidad (que relaciona la velocidad de flujo másico con la velocidad de flujo volumétrico dada de la alimentación)
−1 división especificada del benceno (8% en el producto pesado y 92% en el ligero)

Hay 0 grados de libertad

De modo que el problema puede resolverse.

6. ***Escriba las ecuaciones del sistema y describa un procedimiento para obtener la solución.*** Se encierran en un círculo las variables que se despejarán de cada ecuación.

- ***Conversión de velocidad de flujo volumétrico.*** A partir de la gravedad específica dada, la densidad de la corriente de alimentación es 0.872 kg/L. (*Verifíquelo.*) En consecuencia,

$$\boxed{\dot{m}_1} = \left(2000\,\frac{\text{L}}{\text{h}}\right)\left(0.872\,\frac{\text{kg}}{\text{L}}\right)$$

- ***Fracción dividida del benceno.*** El benceno en la corriente de producto pesado es un 8% del benceno en la corriente de alimentación. Esto puede expresarse de manera directa mediante la siguiente ecuación:

$$\boxed{\dot{m}_{B3}} = 0.08(0.45\,\dot{m}_1)$$

En el diagrama de flujo quedan dos incógnitas ($\dot{m}_2$ y $\dot{m}_{T3}$), y está permitido escribir dos balances. Los dos balances, el de masa total y el de tolueno, incluyen ambas incógnitas, pero el balance del benceno sólo incluye a $\dot{m}_2$ (convénzase recordando que ahora se conoce $\dot{m}_{B3}$); así es que comenzamos con éste.

- ***Balance de benceno*** $0.45\dot{m}_1 = \dot{m}_2 y_{B2} + \dot{m}_{B3}$
- ***Balance de tolueno*** $0.55\dot{m}_1 = (1 - y_{B2})\dot{m}_2 + \dot{m}_{T3}$

7. ***Efectúe las operaciones algebraicas.*** Las cuatro ecuaciones pueden resolverse a mano o con *software* para resolver ecuaciones. Si se obtiene una solución a mano, el valor recién calculado de cada variable deberá escribirse en el diagrama de flujo para consultarlo como referencia y facilitar la obtención de las soluciones restantes. Los resultados son $\dot{m}_1 = 1744$ kg/h, $\dot{m}_{B3} = 62.8$ kg benceno/h, $\boxed{\dot{m}_2 = 766 \text{ kg/h}}$, y $\dot{m}_{T3} = 915$ kg tolueno/h. (*Verifíquelo.*) Se puede escribir un balance de masa total (que es la suma de los balances de benceno y tolueno) para confirmar esta solución:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_{B3} + \dot{m}_{T3} \Longrightarrow 1744 \text{ kg/h} = (766 + 62.8 + 915) \text{ kg/h} = 1744 \text{ kg/h}$$

8. ***Calcule las cantidades adicionales que solicite el enunciado del problema.***

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_{B3} + \dot{m}_{T3} = 62.8 \text{ kg/h} + 915 \text{ kg/h} = \boxed{978 \text{ kg/h}}$$

$$y_{B3} = \frac{\dot{m}_{B3}}{\dot{m}_3} = \frac{62.8 \text{ kg B}}{978 \text{ kg/h}} = \boxed{0.064 \text{ kg B/kg}}$$

$$y_{T3} = 1 - y_{B3} = \boxed{0.936 \text{ kg T/kg}}$$

Si hubiésemos elegido una base de cálculo distinta de una cantidad o velocidad de flujo reales de la corriente, sería necesario ajustar la escala del proceso a partir del valor de base calculado, con el valor real de esta variable. Como en este caso la base fue la velocidad de flujo real de la corriente de alimentación, la resolución está completa.

4.4 BALANCES EN PROCESOS DE UNIDADES MÚLTIPLES

En las secciones anteriores nos referimos de manera amplia "al sistema", por ejemplo, al decir: "En estado estacionario, la velocidad a la cual el benceno entra al sistema es igual a aquella a la cual sale de él". No se explicó mucho sobre "el sistema". Hasta ahora, sin embargo, no era necesario, ya que sólo hablamos sobre procesos que incluían unidades únicas —un mezclador, una columna de destilación o un reactor— y, en cada caso, dicha unidad constituía el sistema.

Los procesos químicos industriales casi nunca incluyen una sola unidad de proceso. A menudo hay uno o más reactores químicos, y también unidades para mezclar reactivos, combinar productos, calentar y enfriar corrientes de proceso, separar un producto de otro y de los reactivos sin consumir, y eliminar de la corriente contaminantes que podrían ser peligrosos antes de descargarla al medio circundante. Antes de analizar este tipo de procesos es preciso examinar con mayor cuidado el significado del sistema.

En términos generales, un "sistema" es cualquier porción de un proceso que pueda encerrarse en una caja hipotética (frontera). Puede ser todo el proceso, una combinación interconectada de algunas unidades de proceso, una sola unidad, o un punto en el cual se junten dos o más corrientes de proceso o aquel donde una corriente se ramifique. Las entradas y salidas al sistema son las corrientes del proceso que intersectan a las fronteras del sistema.

En la figura 4.4-1 se muestra un diagrama de flujo para un proceso de dos unidades. Las cinco fronteras dibujadas en torno a las porciones del proceso definen aquellos sistemas para los cuales pueden escribirse balances.

La frontera Ⓐ encierra al proceso entero; el sistema definido por esta frontera tiene como entradas las corrientes de alimentación 1, 2 y 3 y las corrientes de producto 1, 2 y 3. (Convénzase.) Los balances para este sistema se denominan **balances generales**. La corriente que conecta a las unidades 1 y 2 es interna en este sistema, de modo que no participaría en los balances generales de éste.

La frontera Ⓑ encierra un punto de mezcla de la corriente de alimentación. Las corrientes de alimentación 1 y 2 constituyen entradas a este sistema y la corriente que fluye hacia la unidad 1 es una salida. La frontera Ⓒ abarca a la unidad 1 (una corriente de entrada y dos de salida), la frontera Ⓓ delimita un punto de división de la corriente (una corriente de entrada y dos de salida), y la frontera Ⓔ encierra a la unidad 2 (dos corrientes de entrada y una de salida).

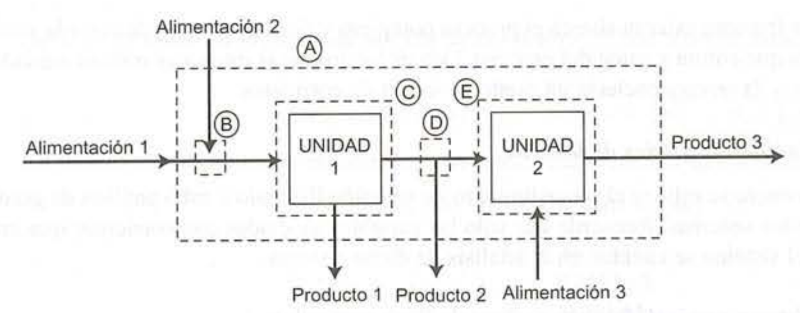
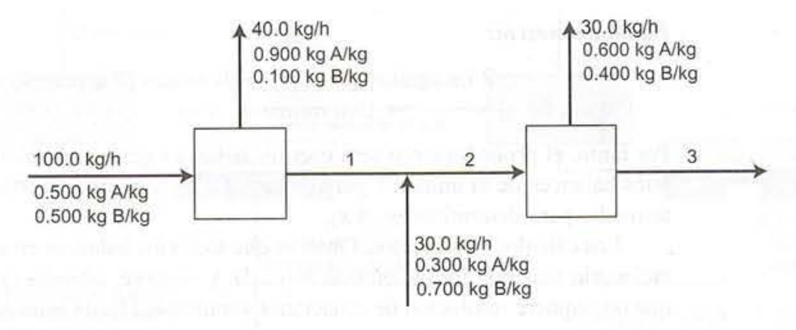


Figura 4.4-1 Diagrama de flujo de un proceso de dos unidades. Las líneas punteadas representan las fronteras de los sistemas para los cuales pueden escribirse balances.

El procedimiento para efectuar cálculos de balance de materia en procesos de unidades múltiples es casi el mismo que el descrito en la sección 4.3. La diferencia es que en los procesos de unidades múltiples quizá sea necesario aislar varios subsistemas del proceso y escribir sus balances para obtener suficientes ecuaciones y despejar todas las variables desconocidas de las corrientes. Al analizar procesos de unidades múltiples, determine los grados de libertad sobre el proceso total y para cada subsistema, tomando en cuenta sólo las corrientes que se intersecten con la frontera del sistema bajo consideración. No comience a escribir y resolver ecuaciones para un subsistema hasta que haya verificado que tiene cero grados de libertad.

EJEMPLO 4.4-1 ***Procesos de dos unidades***

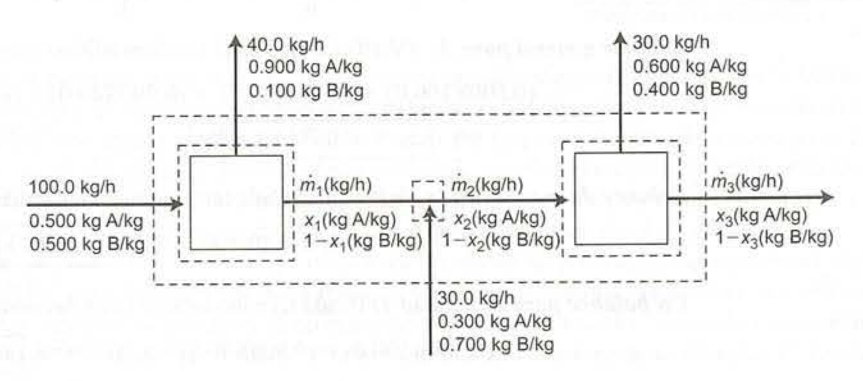
A continuación se muestra un diagrama de flujo marcado de un proceso continuo y en estado estacionario de dos unidades. Cada corriente contiene dos componentes, A y B, en diferentes proporciones. Las tres corrientes cuyas velocidades de flujo y/o composiciones se desconocen, se marcaron como 1, 2 y 3.



SOLUCIÓN Calcule las velocidades de flujo desconocidas y las composiciones de las corrientes 1, 2 y 3.

Base —dadas las velocidades de flujo

Los sistemas para los cuales pueden escribirse balances se muestran en la siguiente representación del diagrama de flujo:



La frontera externa abarca el proceso completo y tiene corrientes de entrada y salida de todas las corrientes que entran y salen del proceso. Dos de las fronteras interiores rodean unidades individuales de proceso, y la tercera encierra un punto de unión de corrientes.

Análisis de grados de libertad

Primero se esboza el procedimiento de solución llevando a cabo análisis de grados de libertad de los distintos sistemas. Recuerde que sólo las variables asociadas con corrientes que intersectan alguna frontera del sistema se cuentan en el análisis de dicho sistema.

Sistema general (frontera externa de línea punteada):

$$2 \text{ incógnitas } (\dot{m}_3, x_3) - 2 \text{ balances (2 especies)} = 0 \text{ grados de libertad}$$
$$\Longrightarrow \underline{\text{Determinar } \dot{m}_3 \text{ y } x_3}$$

En análisis subsecuentes, podemos considerar que se conocen estas dos variables. Suponga que decidimos considerar el punto de mezcla intermedio de las corrientes como el siguiente sistema.

Punto de mezcla:

$$4 \text{ incógnitas } (\dot{m}_1, x_1, \dot{m}_2, x_2) - 2 \text{ balances (2 especies)} = 2 \text{ grados de libertad}$$

Hay demasiadas incógnitas para el número de ecuaciones disponibles. Veamos la unidad 1.

Unidad 1:

$$2 \text{ incógnitas } (\dot{m}_1, x_1) - 2 \text{ balances (2 especies)} = 0 \text{ grados de libertad}$$
$$\Longrightarrow \underline{\text{Determine } \dot{m}_1 \text{ y } x_1}$$

Ahora podemos analizar el punto de mezcla o la unidad 2, cada uno de los cuales tiene dos variables desconocidas asociadas.

Punto de mezcla:

$$2 \text{ incógnitas } (\dot{m}_2, x_2) - 2 \text{ balances (2 especies)} = 0 \text{ grados de libertad}$$
$$\Longrightarrow \underline{\text{Determinar } \dot{m}_2 \text{ y } x_2}$$

Por tanto, el procedimiento será escribir balances generales del sistema para determinar $\dot{m}_3$ y x_3, y después balances de la unidad 1 para determinar $\dot{m}_1$ y x_1, y, por último, balances en el punto de mezcla intermedio para determinar $\dot{m}_2$ y x_2.

Los cálculos son directos. Observe que todos los balances en estos procesos no reactivos en estado estacionario tienen la forma *entrada = salida*, y observe, además, que los balances se escriben en un orden que no requiere resolución de ecuaciones simultáneas (cada ecuación sólo tiene una variable desconocida).

Cálculos

Balance general de masa:

$$(100.0 + 30.0)\frac{\text{kg}}{\text{h}} = (40.0 + 30.0)\frac{\text{kg}}{\text{h}} + \dot{m}_3 \quad \Longrightarrow \boxed{\dot{m}_3 = 60.0 \text{ kg/h}}$$

Balance general para A: (Verifique que cada término aditivo tenga las unidades de kg A/h.)

$$(0.500)(100.0) + (0.300)(30.0) = (0.900)(40.0) + (0.600)(30.0) + x_3(60.0)$$
$$\Longrightarrow \boxed{x_3 = 0.0833 \text{ kg A/kg}}$$

Balance de masa para la Unidad 1: (Cada término tiene las unidades kg/h)

$$100 = 40 + \dot{m}_1 \Longrightarrow \boxed{\dot{m}_1 = 60.0 \text{ kg/h}}$$

Un balance para la Unidad 1: (Cada término aditivo tiene las unidades kg A/h.)

$$(0.500)(100.0) = (0.900)(40.0) + x_1(60.0) \Longrightarrow \boxed{x_1 = 0.233 \text{ kg A/kg}}$$

Balance de masa en el punto de mezcla de corrientes: (Cada término tiene las unidades kg/h.)

$$\dot{m}_1 + 30.0 = \dot{m}_2 \xrightarrow{\dot{m}_1 = 60.0 \text{ kg/h}} \boxed{\dot{m}_2 = 90.0 \text{ kg/h}}$$

Un balance en el punto de mezcla de corrientes: (cada término aditivo tiene las unidades kg A/h.)

$$x_1 \dot{m}_1 + (0.300)(30.0) = x_2 \dot{m}_2$$

$$\Bigg\Downarrow \begin{array}{l} \dot{m}_1 = 60.0 \text{ kg/h} \\ x_1 = 0.233 \text{ kg/h} \\ \dot{m}_2 = 90.0 \text{ kg/h} \end{array}$$

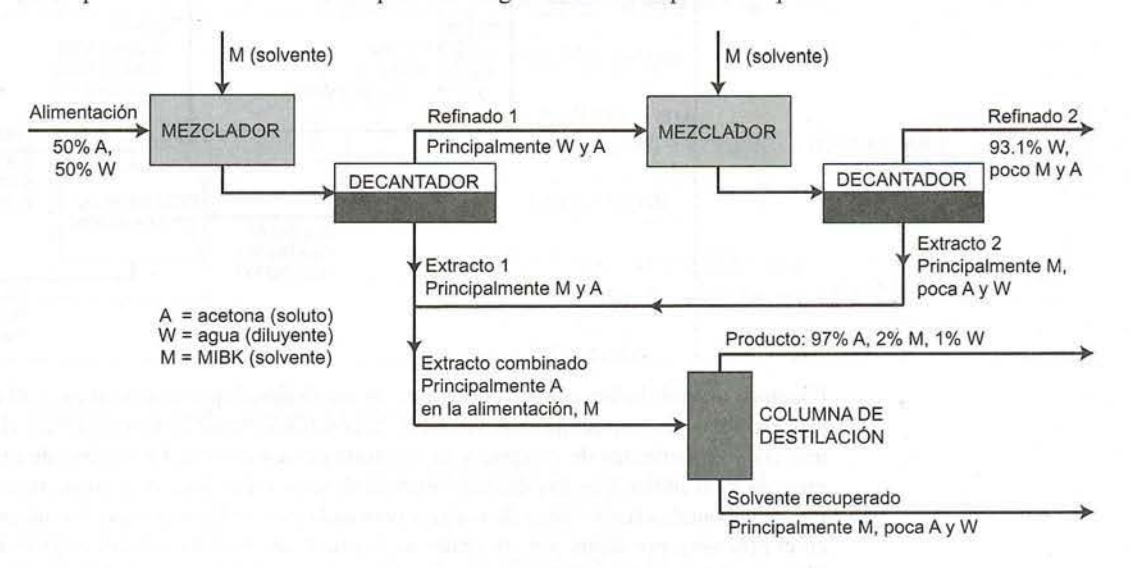
$$\boxed{x_2 = 0.255 \text{ kg A/kg}}$$

La situación se complica aún más cuando participan tres o más unidades de proceso. En estos casos, no sólo es posible escribir balances para el proceso total y las unidades de proceso individuales, sino también para combinaciones de unidades. Encontrar las combinaciones adecuadas puede significar una eficiencia mucho mayor de los cálculos.

EJEMPLO 4.4-2

Proceso de extracción-destilación

Se desea separar una mezcla que contiene 50.0% en peso de acetona y 50.0% en peso de agua en dos corrientes —una enriquecida con acetona y la otra con agua—. El proceso de separación consiste en extraer la acetona del agua usando metil isobutil cetona (MIBK), la cual disuelve la acetona pero es casi inmiscible con el agua. La siguiente descripción presenta algunos términos de uso común para referirse a los procesos de extracción de líquidos. El siguiente es un esquema del proceso:



Primero se pone en contacto la mezcla de acetona (**soluto**) y agua (**diluyente**) con la MIBK (**solvente**) en un mezclador que proporciona buen contacto entre las dos fases líquidas. Una porción de la acetona de la alimentación se transfiere de la fase acuosa (agua) a la fase orgánica (MIBK) en este paso. La mezcla pasa a un tanque de decantación, donde las fases se disocian y retiran por separado. La fase rica en diluyente (agua, en este proceso) se denomina **refinado** y la fase rica en solvente (MIBK) es el **extracto**. La combinación mezclador-precipitador constituye la primera **etapa** de este proceso de separación.

El refinado pasa a la segunda etapa de extracción, donde se pone en contacto con una segunda corriente de MIBK pura, lo cual permite la transferencia de más acetona. Se permite que ambas fases se separen en un segundo decantador y el refinado de esta etapa se desecha. Se combinan los extractos de las dos etapas de mezclador-precipitador y se alimentan a una columna de destilación. El producto lige-

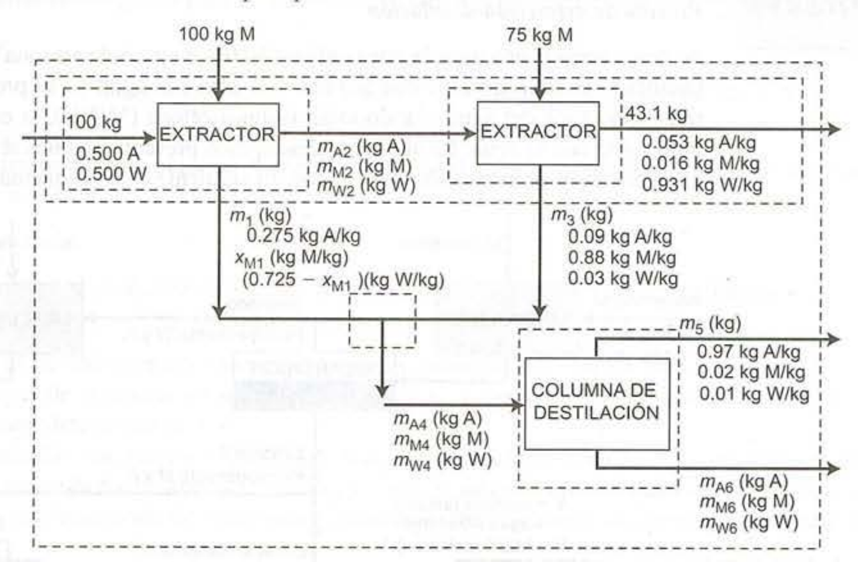
ro de la columna es rico en acetona y es el producto del proceso. El efluente pesado es rico en MIBK y en un proceso real se trataría más adelante y se recircularía para devolverlo a la primera etapa de la extracción, pero no consideraremos la recirculación en este ejemplo.

En un estudio en una planta piloto, por cada 100 kg de acetona-agua que se alimentan a la primera etapa de extracción, se alimentan 100 kg de MIBK a la primera etapa y 75 kg a la segunda etapa. Se observa que el extracto de la primera etapa contiene 27.5% en peso de acetona. (Todos los porcentajes en el resto del párrafo son por peso.) El refinado de la segunda etapa tiene una masa de 43.1 kg y contiene 5.3% de acetona, 1.6% de MIBK y 93.1% de agua; y el extracto de la segunda etapa contiene 9.0% de acetona, 88.0% de MIBK y 3.0% de agua. El producto ligero de la columna de destilación contiene 2.0% de MIBK, 1.0% de agua y el balance de acetona.

Tomando como base de cálculo la alimentación de 100 kg de acetona-agua, calcule las masas y composiciones (porcentajes en peso de los componentes) del refinado y el extracto de la etapa 1, el extracto de la etapa 2, el extracto combinado y los productos ligero y pesado de la destilación.

SOLUCIÓN Éste es un problema "engañoso" porque no se cuenta con suficiente información para calcular todas las cantidades que se solicitan. Mostraremos la manera en que el análisis de grados de libertad permite averiguar con bastante rapidez cuáles variables es posible determinar y cómo hacerlo con eficiencia; además, ayuda a evitar que se desperdicie el tiempo intentando resolver un problema con información insuficiente.

Como siempre, comenzaremos por dibujar el diagrama de flujo. Para mayor simplicidad, trataremos cada combinación de mezclador-precipitador como una sola unidad de extracción o "extractor".



Podemos escribir balances para cualquiera de los sistemas que se muestran en el diagrama, incluyendo el proceso total, los extractores individuales, la combinación de dos extractores, el punto donde se combinan las dos corrientes de extracto y la columna de destilación. El análisis de grados de libertad para el proceso total indica que hay cuatro variables desconocidas (m_5, m_{A6}, m_{M6}, m_{W6}) y sólo tres ecuaciones para relacionarlas (un balance de materia para cada una de las tres especies independientes que participan en el proceso); por tanto, hay un grado de libertad. De manera similar, cada extractor tiene un grado de libertad, el punto de mezcla del extracto tiene tres, y la columna de destilación cuatro. (Verifique estas cifras.) No obstante, el sistema formado por las dos unidades de extracción sólo incluye tres incógnitas (m_1, x_{M1}, m_3) y tres balances que las relacionan, y por lo tanto tiene cero grados de libertad. A continuación se da el procedimiento para resolver el problema:

- ***Analice el subsistema de dos extractores.*** Escriba un balance de masa total y un balance para la acetona; resuelva en forma simultánea las ecuaciones para determinar m_1 y m_3. Escriba un balance para MIBK para despejar x_{M1}.
- ***Analice el punto de mezcla de los extractos.*** Escriba los balances para acetona, MIBK y agua; resuelva las ecuaciones para determinar m_{A4}, m_{M4}, y m_{W4}, respectivamente.
- ***Analice el primer (o el segundo) extractor.*** Escriba los balances para acetona, MIBK y agua; resuelva las ecuaciones para determinar m_{A2}, m_{M2}, y m_{W2}.

En este punto vemos con facilidad que es imposible avanzar. Aún quedan cuatro incógnitas —m_5, m_{A6}, m_{M6} y m_{W6}—. Sin importar que se escoja al proceso general o a la columna de destilación como sistema, sólo tendremos tres ecuaciones independientes y, en consecuencia, un grado de libertad, por lo cual es imposible resolver el problema. Además, como en ambas corrientes de salida aparecen la acetona, la MIBK y el agua, no es posible despejar ninguna de estas incógnitas individuales. (Por ejemplo, si no hubiera agua en el producto ligero de la columna de destilación, se podría deducir que $m_{W6} = m_{W4}$). Por consiguiente, el problema está subespecificado; a menos que se cuente con otro tipo de información, las cantidades y las composiciones de los productos de la columna de destilación son indeterminadas.

A continuación se muestran los cálculos que es posible efectuar. Todos los balances tienen la forma *entrada* = *salida* (¿por qué?) y los términos aditivos de cada balance tienen como unidades los kilogramos de la especie balanceada.

Balances en torno al subsistema de dos extractores

Masa total: $(100 + 100 + 75)\text{kg} = 43.1\text{ kg} + m_1 + m_3$

A: $100(0.500)\text{ kg A} = (43.1)(0.053)\text{ kg A} + m_1(0.275) + m_3(0.09)$

⇓ Resolver de manera simultánea

$\boxed{m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 86.8\text{ kg}}$

M: $(100 + 75)\text{kg M} = (43.1)(0.016)\text{ kg M} + m_1x_{M1} + m_3(0.88)$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 86.8\text{ kg}$

$\boxed{x_{M1} = 0.675\text{ kg MIBK/kg}}$

Balances en torno al punto de mezcla de los extractos

A: $m_1(0.275) + m_3(0.09) = m_{A4}$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 86.8\text{ kg}$

$\boxed{m_{A4} = 47.7\text{ kg acetona}}$

M: $m_1x_{M1} + m_3(0.88) = m_{M4}$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 87\text{ kg}, x_{M1} = 0.675\text{ kg M/kg}$

$\boxed{m_{M4} = 174\text{ kg MIBK}}$

W: $m_1(0.725 - x_{M1}) + m_3(0.03) = m_{W4}$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, m_3 = 86.8\text{ kg}, x_{M1} = 0.675\text{ kg M/kg}$

$\boxed{m_{W4} = 9.9\text{ kg agua}}$

Balances en torno al primer extractor

A: $100(0.500)\text{kg A} = m_{A2} + m_1(0.275)$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}$

$\boxed{m_{A2} = 10.1\text{ kg acetona}}$

M: $100\text{ kg M} = m_{M2} + m_1x_{M1}$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, x_{M1} = 0.675\text{ kg M/kg}$

$\boxed{m_{M2} = 2.3\text{ kg MIBK}}$

W: $(100)(0.500) = m_{W2} + m_1(0.725 - x_{M1})$

⇓ $m_1 = 145\text{ kg}, x_{M1} = 0.675\text{ kg M/kg}$

$\boxed{m_{W2} = 42.6\text{ kg agua}}$

Si se conociera (o fuera posible determinar de manera independiente) cualquiera de las variables m_5, m_{A6}, m_{M6} o m_{W6}, se podrían calcular las tres restantes. Como no se conocen, es necesario dar por terminados los cálculos en este punto.

4.5 RECIRCULACIÓN Y DERIVACIÓN (*BYPASS*)

Es raro que una reacción química A → B proceda hasta completarse en un reactor. Sin importar lo pequeña que sea la cantidad de A en la alimentación o el tiempo que permanezca la mezcla de reacción en el reactor, por lo general queda algo de A en el producto.

Por desgracia, es necesario pagar por *todo* el reactivo que se alimenta al proceso, no sólo por la fracción que reacciona y, en consecuencia, cualquier parte de A que salga con el producto representa desperdicio de recursos. Supongamos, no obstante, que encuentra un método para separar la mayor parte o todo el reactivo sin consumir de la corriente de producto. Podría vender entonces el producto resultante casi puro y recircular el reactivo sin consumir de vuelta al reactor. Por supuesto, sería necesario adquirir el equipo de separación y recirculación, pero este costo se compensaría al tener que comprar menos reactivo nuevo y vender un producto purificado a mayor precio.

En la figura 4.5-1 se muestra el diagrama de flujo marcado de un proceso químico que incluye la reacción, separación de producto y recirculación. Observe la diferencia entre la alimentación fresca al proceso y la alimentación al reactor, la cual es la suma de la alimentación fresca y la corriente de recirculación. Si no se conocieran algunas variables de las corrientes de la figura 4.5-1, podría determinarlas escribiendo balances para el proceso total y en torno al reactor, el separador y el punto de mezcla.

A menudo los estudiantes tienen dificultades, en un principio, para comprender el concepto de recirculación, porque es difícil captar de qué manera puede circular material en un sistema sin acumulación de masa. Si tiene este problema, quizá le sea útil consultar de nuevo el diagrama de flujo de la figura 4.5-1. Observe que aunque el material circula dentro del sistema, no hay acumulación neta: 110 kg de material entran al sistema por minuto, y sale del sistema la misma masa por minuto. Dentro del sistema hay una velocidad de circulación neta de 120 kg/min, pero dicha circulación no tiene efecto sobre el balance de materia del proceso general.

EJEMPLO 4.5-1 ***Balances de materia y de energía para un acondicionador de aire***

Se desea enfriar aire fresco que contiene 4.00 mol% de vapor de agua y deshumidificarlo hasta que contenga 1.70 mol% de H_2O. Se combina una corriente de aire fresco con una corriente de aire recirculado previamente deshumidificado y se hace pasar por el enfriador. La corriente de la mezcla que entra a la unidad contiene 2.30 mol% de H_2O. En el acondicionador de aire, parte del agua en la corriente de alimentación se condensa y se elimina como líquido. Una fracción del aire deshumidificado que sale del enfriador se recircula, y el resto sale hacia una habitación. Tomando como base de cálculo 100 mol del aire deshumidificado que sale hacia la habitación, calcule los moles de alimentación fresca, los moles de agua condensada y los moles de aire deshumidificado que se recirculan.

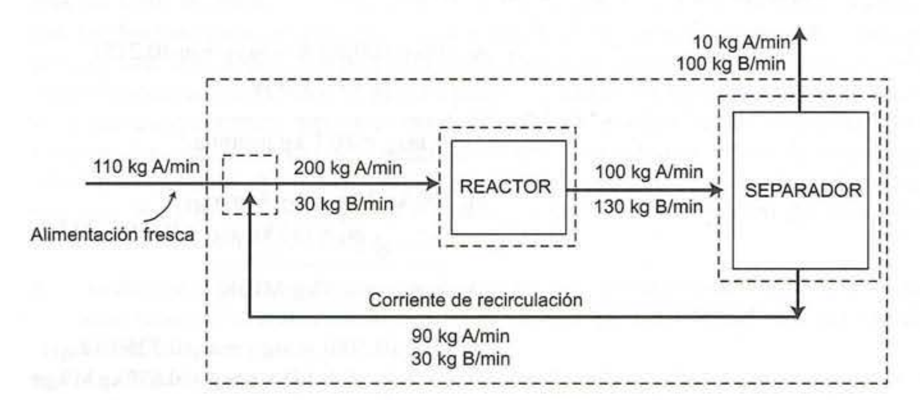
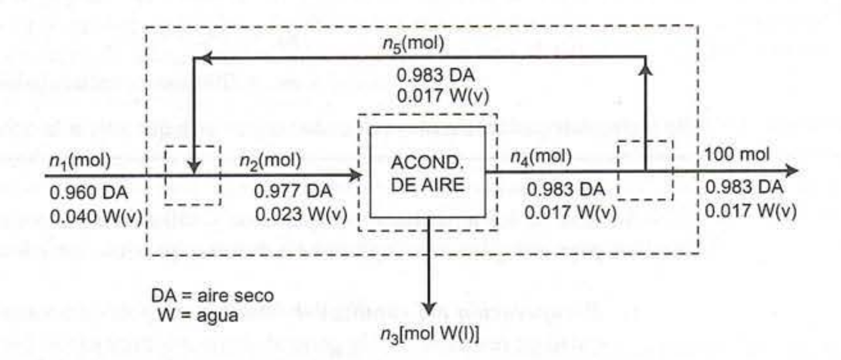


Figura 4.5-1 Diagrama de flujo de un reactor con separación y recirculación del reactivo sin consumir.

SOLUCIÓN A continuación se muestra el diagrama de flujo marcado de este proceso, incluyendo la base de cálculo. Las líneas punteadas ilustran los cuatro subsistemas en torno a los cuales sería posible escribir balances —el proceso total, el punto de mezcla de la recirculación y la alimentación fresca, el acondicionador de aire, y el punto de separación de la recirculación y el gas producido—. Las cantidades que se van a determinar son n_1, n_3 y n_5.



Cuando los estudiantes intentan resolver problemas con recirculación por primera vez, tienden a comenzar a escribir balances de inmediato, y al hacerlo dedican *demasiado* tiempo al problema y a menudo no obtienen la solución. Si dedicaran primero algunos minutos a realizar un análisis de grados de libertad, es probable que lograrán aplicar un método eficaz para resolver el problema antes de realizar ningún cálculo, ahorrando al final mucho más tiempo que el invertido en realizar el análisis. Observe el procedimiento:

Sistema total

2 variables (n_1, n_3)	(Considere sólo las corrientes que se intersectan con las fronteras del sistema.)
−2 ecuaciones de balance	(Dos especies —aire seco y agua— que están en las corrientes.)
0 grados de libertad	

Por tanto, es posible determinar n_1 y n_3 mediante los balances generales del sistema. Primero escribiremos el balance del aire seco, pues sólo incluye una incógnita (n_1), mientras que los balances molar total y del agua incluyen ambas incógnitas. Una vez determinada n_1, el segundo balance dará n_3. No se puede hacer más con el sistema total, de modo que pasamos a otros subsistemas:

Punto de mezcla	***Enfriador***	***Punto de separación***
2 variables (n_2, n_5)	2 variables (n_2, n_4)	2 variables (n_4, n_5)
−2 balances	−2 balances	−1 balance (ver abajo)
0 grados de libertad	0 grados de libertad	1 grado de libertad

Sólo es posible escribir un balance independiente para el punto de separación porque las corrientes que entran y salen de este subsistema están marcadas como de composición idéntica, de modo que la mezcla aire seco/agua en las tres corrientes se comporta como una especie única. (Convénzase: escriba un balance molar total y un balance de aire seco o de agua en torno al punto de separación y observe que siempre obtiene la misma ecuación.)

En este punto podríamos escribir balances en torno al punto de mezcla para determinar n_2 y n_5, o alrededor del enfriador para determinar n_2 y n_4 (pero no en torno al punto de separación, que tiene un grado de libertad). El punto de mezcla es el subsistema que se atacaría por lógica, ya que el enunciado del problema pide n_5, pero no n_4. En consecuencia, al escribir y resolver balances en torno al punto de mezcla se completará la solución.

Por último, realizamos los cálculos. Todos los balances tienen la forma *entrada* = *salida*, y cada término aditivo de cada ecuación tiene las unidades (moles de la cantidad balanceada).

Balance total de aire seco: $0.960n_1 = 0.983(100 \text{ mol}) \Longrightarrow \boxed{n_1 = 102.4 \text{ mol alimentación fresca}}$

Balance molar total: $n_1 = n_3 + 100 \text{ mol} \xrightarrow{n_1 = 102.4 \text{ mol}} \boxed{n_3 = 2.4 \text{ mol } H_2O \text{ condensado}}$

Balance molar en el punto de mezcla: $n_1 + n_5 = n_2$

Balance de agua en el punto de mezcla: $0.04n_1 + 0.017n_5 = 0.023n_2$

$$\Downarrow \begin{array}{l} n_1 = 102.4 \text{ mol} \\ \text{Resolver de manera simultánea} \end{array}$$

$$n_2 = 392.5 \text{ mol}$$

$$\boxed{n_5 = 290 \text{ moles recirculados}}$$

Se recirculan casi tres moles por cada mol de aire que sale a la habitación.

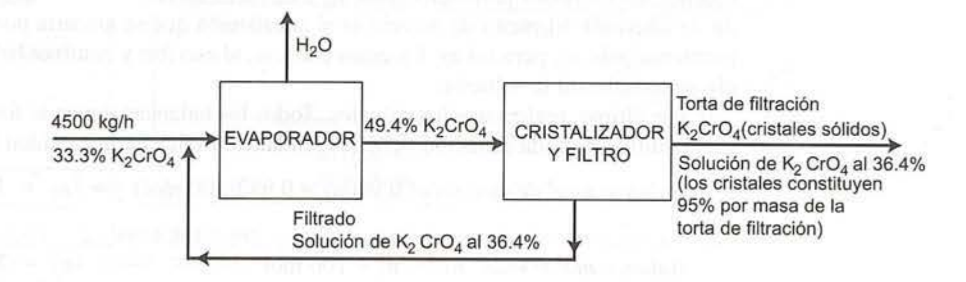
Además de los anteriores (recuperación y utilización de los reactivos no consumidos), hay varios motivos para usar la recirculación en un proceso químico, entre los que están:

1. ***Recuperación del catalizador.*** Muchos reactores emplean catalizadores para aumentar la velocidad de reacción. Por lo general, éstos son muy caros, por lo cual los procesos casi siempre incluyen provisiones para recuperarlos de la corriente de producto y recircularlos al reactor. Pueden recuperarse con los reactivos sin consumir o por separado en instalaciones especiales diseñadas con este fin.
2. ***Dilución de una corriente de proceso.*** Suponga que se alimenta un lodo (una suspensión de sólidos en un líquido) a un filtro. Si la concentración de sólidos en el lodo es demasiado alta, es difícil manejarla y el filtro no funcionará de manera adecuada. En vez de diluir la alimentación con líquido fresco, se puede recircular una porción del filtrado para diluir la alimentación a la concentración de sólidos deseada.
3. ***Control de una variable del proceso.*** Suponga que una reacción libera una cantidad enorme de calor, por lo cual es difícil y costoso controlar el reactor. La velocidad de generación de calor puede reducirse disminuyendo la concentración de reactivo, lo cual a su vez se logra recirculando una porción del efluente del reactor hacia la entrada. Además de actuar como diluyente para los reactivos, el material recirculado sirve como capacitancia para el calor liberado: entre mayor es la masa de la mezcal de reacción, menor es la temperatura a la cual se eleva dicha masa con una cantidad fija de calor.
4. ***Circulación de un fluido de trabajo.*** El ejemplo más común de esta aplicación es el ciclo de refrigeración que se emplea en los refrigeradores y acondicionadores de aire domésticos. En estos dispositivos se emplea un solo material de manera indefinida, y nada más se agregan al sistema las cantidades necesarias para reponer el fluido de trabajo que se pierda por fugas.

La parte 1 del siguiente ejemplo presenta un cálculo detallado del balance de materia para un proceso de separación que incluye recirculación. La parte 2 del problema indica lo que ocurriría si se omitiera la recirculación y, al hacerlo, se ilustra uno de los motivos para realizarla.

EJEMPLO 4.5-2 ***Proceso de cristalización evaporativa***

A continuación se muestra el diagrama de flujo de un proceso en estado estacionario para recuperar cromato de potasio cristalino (K_2CrO_4) de una solución acuosa de esta sal.



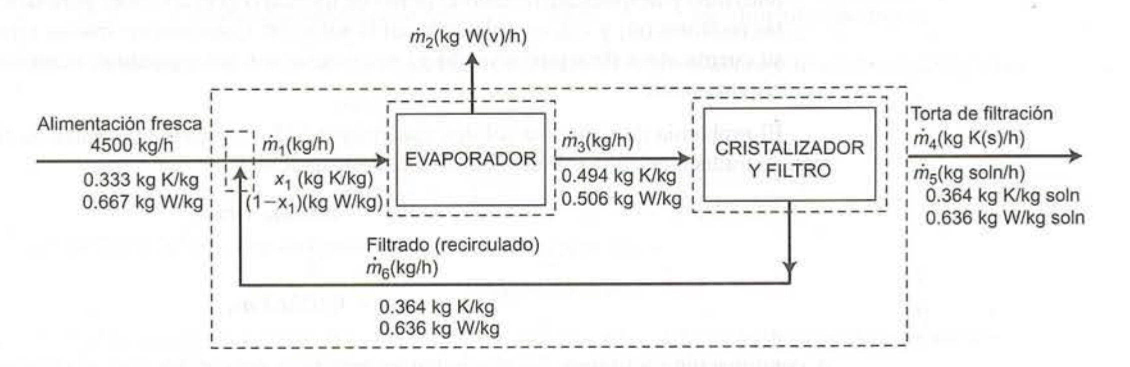
Cuatro mil quinientos kilogramos por hora de una solución que contiene un tercio en masa de K_2CrO_4 se unen a una corriente de recirculación que contiene 36.4% de K_2CrO_4, y se alimenta la corriente combinada a un evaporador. La corriente concentrada que sale del evaporador contiene 49.4% de K_2CrO_4; dicha corriente se alimenta a un cristalizador en el cual se enfría (haciendo que los cristales de K_2CrO_4 se separen de la solución) y después se filtra. La torta de filtración consta de cristales de K_2CrO_4 y una solución que contiene 36.4% de K_2CrO_4 por masa; los cristales constituyen 95% de la masa total de la torta de filtración. La solución que atraviesa el filtro, que también contiene 36.4% de K_2CrO_4, constituye la corriente de recirculación.

1. Calcule la velocidad de evaporación, la velocidad de producción de K_2CrO_4 cristalino, las velocidades de alimentación a las que el evaporador y el cristalizador deben estar diseñados para soportar y la *relación de recirculación* (masa recirculada)/(masa de alimentación fresca).
2. Suponga que el filtrado se descarta en vez de recircularlo. Calcule la velocidad de producción de los cristales. ¿Cuáles son los beneficios y costos de la recirculación?

SOLUCIÓN

1. ***Base: 4500 kg/h de alimentación fresca.***

Representaremos a K_2CrO_4 como K y al agua como W. A continuación se muestra el diagrama de flujo, el cual incluye recuadros punteados que denotan el sistema total y los subsistemas sobre los cuales se pueden escribir balances.



En términos de las variables marcadas, las cantidades que se solicitan en el enunciado del problema son $\dot{m}_2$ (kg de W evaporados/h), $\dot{m}_4$ [kg K(s)/h], $\dot{m}_1$ (kg/h alimentados al evaporador), $\dot{m}_3$ (kg/h alimentados al cristalizador), y ($\dot{m}_6$/4500) (kg recirculados/kg de alimentación fresca).

Observe la manera de marcar la corriente de producto para aprovechar al máximo lo que se sabe sobre su composición. La torta de filtración es una mezcla de cristales sólidos de K y una solución líquida con fracciones másicas conocidas de K y W. En vez de marcar como siempre la velocidad de flujo másico y las fracciones de masa de los componentes o las velocidades de flujo másico individuales de K y W, se marcan las velocidades de flujo de los cristales y la solución, junto con las fracciones de masa del componente en la solución. Para confirmar que la corriente se marcó por completo, es necesario verificar que todas las velocidades de flujo de los componentes se puedan expresar en términos de las cantidades marcadas. En este caso, la velocidad de flujo total del cromato de potasio es $\dot{m}_4 + 0.364\dot{m}_5$ (kg K/h) y la velocidad de flujo del agua es $0.636\dot{m}_5$ (kg W/h), de modo que el marcado está completo.

Análisis de grados de libertad

El análisis de grados de libertad se inicia con el sistema total y procede como sigue:

- ***Sistema total***

3	variables desconocidas ($\dot{m}_2$, $\dot{m}_4$, $\dot{m}_5$)
−2	balances (2 especies que participan)
−1	relación adicional ($\dot{m}_4$ = 95% de la masa total de la torta de filtración)
0	grados de libertad

Por tanto, podremos determinar $\dot{m}_2$, $\dot{m}_4$, y $\dot{m}_5$ analizando el sistema total.

- ***Punto de mezcla de la recirculación con la alimentación fresca***

  3 variables desconocidas ($\dot{m}_6, \dot{m}_1, x_1$)
  −2 balances
  1 grado de libertad

  Como no tenemos suficientes ecuaciones para despejar las incógnitas asociadas con este subsistema, pasamos al siguiente:

- ***Evaporador***

  3 variables desconocidas ($\dot{m}_1, x_1, \dot{m}_3$)
  −2 balances
  1 grado de libertad

  De nuevo, no tuvimos suerte. Tenemos una última esperanza.

- ***Cristalizador/filtro***

  2 variables desconocidas ($\dot{m}_3, \dot{m}_6$)
  −2 balances
  0 grados de libertad

  En consecuencia, es posible determinar $\dot{m}_3$ y $\dot{m}_6$ escribiendo y resolviendo balances en el cristalizador/filtro y después analizando el punto de mezcla o el evaporador para determinar las dos incógnitas restantes ($\dot{m}_1$ y x_1), completando así la solución. (*Sugerencia:* intente reproducir este análisis por su cuenta antes de seguir leyendo.) Los cálculos son los siguientes, comenzando por el análisis del sistema total.

El problema dice que los sólidos constituyen 95% en masa de la torta de filtración. Esta información se traduce en forma directa en la ecuación siguiente:

$$\dot{m}_4 = 0.95(\dot{m}_4 + \dot{m}_5)$$
$$\Downarrow$$
$$\dot{m}_5 = 0.05263\,\dot{m}_4 \quad \textbf{(1)}$$

A continuación escribimos los dos balances generales permitidos para el sistema total. ¿Cuáles escribiremos y en qué orden?

- Un balance general de masa incluye las tres variables del sistema —$\dot{m}_2$, $\dot{m}_4$, y $\dot{m}_5$.
- El balance de K incluye $\dot{m}_4$ y $\dot{m}_5$ —las mismas dos variables que aparecen en la ecuación 1.
- El balance de W incluye $\dot{m}_2$ y $\dot{m}_5$.

Por consiguiente, el procedimiento consiste en escribir un balance de K_2CrO_4, resolverlo junto con la ecuación 1 para determinar $\dot{m}_4$ y $\dot{m}_5$, y luego escribir el balance general de masa para determinar $\dot{m}_2$. Los términos aditivos de cada ecuación contienen las unidades de kg/h de la especie balanceada.

Balance general de K_2CrO_4

$$(0.333)(4500)\text{ kg K/h} = \dot{m}_4 + 0.364\dot{m}_5$$
$$\Downarrow \text{ Resolverlo junto con la ecuación 1}$$
$$\dot{m}_4 = \boxed{1470\text{ K}_2\text{CrO}_4\text{ cristales/h}}$$
$$\dot{m}_5 = 77.5\text{ kg solución arrastrada/h}$$

Balance general de masa

$$4500\text{ kg/h} = \dot{m}_2 + \dot{m}_4 + \dot{m}_5$$
$$\Downarrow \ \dot{m}_4 = 1470\text{ kg/h},\ \dot{m}_5 = 77.5\text{ kg/h}$$
$$\dot{m}_2 = \boxed{2950\text{ kg H}_2\text{0 evaporada/h}}$$

Balance de masa en torno al cristalizador

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6$$

$$\Downarrow \dot{m}_4 = 1470 \text{ kg/h}, \dot{m}_5 = 77.5 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_3 = 1550 \text{ kg/h} + \dot{m}_6 \qquad (2)$$

Balance de agua en torno al cristalizador

$$0.506\dot{m}_3 = 0.636\dot{m}_5 + 0.636\dot{m}_6$$

$$\Downarrow \dot{m}_5 = 77.5 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_3 = 97.4 \text{ kg/h} + 1.257\dot{m}_6 \qquad (3)$$

Al resolver al mismo tiempo las ecuaciones 2 y 3 se obtiene

$$\boxed{\dot{m}_3 = 7200 \text{ kg/h alimentados al cristalizador}}$$

$$\dot{m}_6 = 5650 \text{ kg/h}$$

y entonces

$$\frac{\dot{m}_6(\text{kg recirculados/h})}{4500 \text{ kg alimentación fresca/h}} = \frac{5650}{4500} = \boxed{1.26 \frac{\text{kg recirculados}}{\text{kg alimentación fresca}}}$$

Balance de masa en torno al punto donde se mezclan la recirculación y la alimentación fresca

$$4500 \text{ kg/h} + \dot{m}_6 = \dot{m}_1$$

$$\Downarrow \dot{m}_6 = 5650 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_1 = \boxed{10{,}150 \text{ kg/h alimentados al evaporador}}$$

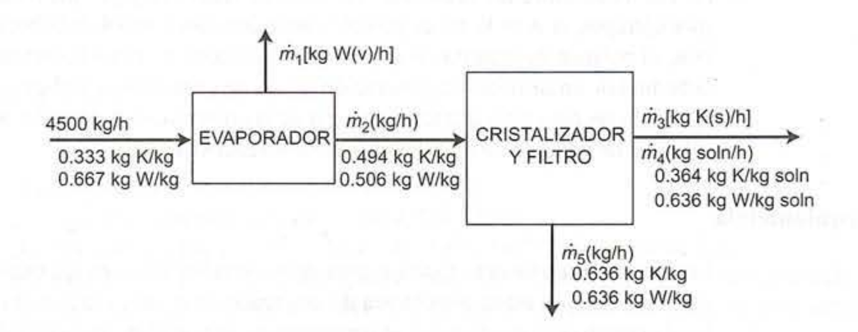
Verificación: el balance de masa en torno al evaporador da

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

$\Longrightarrow$ 10,150 kg/h entran al evaporador = (2950 + 7200) kg/h = 10,150 kg/h salen del evaporador.

2. ***Base: 4500 kg/h de alimentación fresca.***

El siguiente es el diagrama de flujo para un sistema sin recirculación:



No analizaremos la solución en detalle, sino que nada más la resumiremos. El análisis de grados de libertad señala que el sistema total tiene un grado de libertad, el evaporador tiene cero y el cristalizador-filtro tiene uno. (Verifique esto.) En consecuencia, la estrategia es comenzar por el evaporador y resolver las ecuaciones de balance para $\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$. Una vez que se conoce $\dot{m}_2$, el cristalizador tiene cero grados de libertad y es posible despejar $\dot{m}_3$, $\dot{m}_4$ y $\dot{m}_5$ en sus ecuaciones. La velocidad de producción de cristales es

$$\boxed{\dot{m}_3 = 622 \text{ kg K(s)/h}}$$

Con recirculación se obtuvieron 1470 kg/h, una diferencia dramática. La velocidad de flujo másico del filtrado desechado es

$$\boxed{\dot{m}_5 = 2380 \text{ kg/h}}$$

El filtrado (que se descarta) contiene $0.364 \times 2380 = 866$ kg/h de cromato de potasio, más de lo que la torta de filtración contiene. Al recircular el filtrado se puede recuperar la mayor parte de esta sal. El beneficio evidente de la recirculación es el ingreso que se obtendrá al vender el cromato de potasio adicional. Los costos incluyen la adquisición y el gasto de instalación de la tubería y la bomba para la recirculación y por la energía que consuma la bomba. Es probable que en poco tiempo los beneficios igualen a los costos y, a partir de entonces, la recirculación seguirá incrementando la rentabilidad del proceso.

Un procedimiento que tiene varias características en común con la recirculación es la **derivación** (***bypass***), en la cual una fracción de la alimentación para una unidad de proceso se desvía rodeándola y se combina con la corriente de salida de la misma unidad. (Los problemas 4.32 y 4.33 al final de este capítulo dan ejemplos de procesos donde se emplea la derivación.) Variando la fracción de la alimentación que se desvía, es posible modificar la composición y las características del producto.



Los cálculos de derivación y recirculación se realizan exactamente del mismo modo: se dibuja el diagrama de flujo y se marca, y se emplean los balances generales y los balances en torno a la unidad de proceso o el punto de mezcla de las corrientes después de la unidad de proceso para determinar las variables desconocidas.

4.6 ESTEQUIOMETRÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Cuando se lleva a cabo una reacción química dentro de un proceso, se complican los procedimientos de balance de materia descritos en la sección anterior. La ecuación estequiométrica de la reacción impone restricciones sobre las cantidades relativas de reactivos y productos en las corrientes de entrada y salida (por ejemplo, si $A \rightarrow B$, no es posible comenzar con un mol de A puro y terminar con 2 mol de B). Además, el balance de materia de una sustancia reactiva no tiene la forma sencilla *entrada* = *salida*, sino que debe incluir un término de generación o uno de consumo, o ambos.

Esta sección revisa la terminología de las reacciones y describe los procedimientos para efectuar los cálculos de balance de materia en sistemas reactivos.

4.6a Estequiometría

La **estequiometría** es la teoría acerca de las proporciones en las cuales se combinan las especies químicas. La **ecuación estequiométrica** de una reacción química indica el número relativo de moléculas o moles de reactivos y productos que participan en la reacción. Por ejemplo, la ecuación estequiométrica

$$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$$

indica que por cada dos moléculas (g-mol, lb-mol) de SO_2 que reaccionan, también reacciona una molécula (g-mol, lb-mol) de O_2 para dar dos moléculas (g-mol, lb-mol) de SO_3. Los números que anteceden a las fórmulas de cada especie son los coeficientes estequiométricos de los componentes de la reacción.

Una ecuación estequiométrica válida debe estar *balanceada*; es decir, el número de átomos de cada especie atómica debe ser el mismo en ambos lados de la ecuación, ya que los átomos no se crean ni se destruyen en las reacciones químicas. Por ejemplo, la ecuación

$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$$

no puede ser válida, ya que indica que se producen tres átomos de oxígeno atómico (O) por cada cuatro átomos que entran a la reacción, con la pérdida neta de un átomo, pero

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3 \qquad \begin{pmatrix} 1S \rightarrow 1\,S \\ 3\,O \rightarrow 3\,O \end{pmatrix}$$

y

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 \qquad \begin{pmatrix} 2\,S \rightarrow 2\,S \\ 6\,O \rightarrow 6\,O \end{pmatrix}$$

sí están balanceadas.

La **relación estequiométrica** de dos especies moleculares que participan en una reacción es la relación entre sus coeficientes estequiométricos en la ecuación balanceada de la reacción. Esta relación puede emplearse como factor de conversión para calcular la cantidad de algún reactivo (o producto) determinado que se consume (o produce), dada una cantidad de otro reactivo o producto que participó en la reacción. Para la reacción

$$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$$

es posible escribir las relaciones estequiométricas

$$\frac{2 \text{ mol } SO_3 \text{ generado}}{1 \text{ mol } O_2 \text{ consumido}}, \quad \frac{2 \text{ lb-mol } SO_2 \text{ consumido}}{2 \text{ lb-mol } SO_3 \text{ generado}}$$

etcétera. Por ejemplo, si sabe que se van a producir 1600 kg/h de SO_3, puede calcular la cantidad de oxígeno como sigue:

$$\frac{1600 \text{ kg } SO_3 \text{ generado}}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ kmol } SO_3}{80 \text{ kg } SO_3} \right| \frac{1 \text{ kmol } O_2 \text{ consumido}}{2 \text{ kmol } SO_3 \text{ generado}} = 10 \frac{\text{kmol } O_2}{\text{h}}$$

$$\Rightarrow 10 \frac{\text{kmol } O_2}{\text{h}} \left| \frac{32 \text{ kg } O_2}{1 \text{ kmol } O_2} \right. = 320 \text{ kg } O_2/\text{h}$$

Resulta práctico incluir los términos “consumido” y “generado” al llevar a cabo conversiones de ese tipo: si sólo escribe 1 mol O_2/2 mol SO_3 se podría considerar que esto significa que 2 mol de SO_3 contienen 1 mol de O_2, lo cual es falso.

AUTOEVALUACIÓN Considere la reacción

$$C_4H_8 + 6\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 4\,H_2O$$

1. ¿Está balanceada la ecuación estequiométrica?
2. ¿Cuál es el coeficiente estequiométrico del CO_2?
3. ¿Cuál es la relación estequiométrica de H_2O y O_2? (Incluya unidades.)
4. ¿Cuántas lb-mol de O_2 reaccionan para formar 400 lb-mol de CO_2? (Use una ecuación dimensional.)
5. Se alimentan 100 mol/min de C_4H_8 al reactor, y 50% reacciona. ¿Cuál es la velocidad de formación de agua?

4.6b Reactivos limitantes y en exceso, fracción de conversión y grado de avance de la reacción

Se dice que dos reactivos, A y B, están presentes en **proporciones estequiométricas** cuando la relación (moles de A presentes)/(moles de B presentes) es igual a la relación estequiométrica obtenida de la ecuación balanceada de la reacción. Para que los reactivos en la reacción

$$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$$

estén presentes en proporción estequiométrica, debe haber 2 mol de SO_2 por cada mol de O_2 (de modo que $n_{SO_2}/n_{O_2} = 2{:}1$) presentes en la alimentación del reactor.

Cuando se alimenta un reactor químico con reactivos en proporciones estequiométricas y la reacción procede hasta su terminación, se consumen todos los reactivos. En la reacción anterior, por ejemplo, si en un inicio hay 200 mol de SO_2 y 100 mol de O_2 y la reacción procede hasta el final, el SO_2 y el O_2 desaparecerían en el mismo instante. De ahí se deduce que si comienza con 100 mol de O_2 y menos de 200 mol de SO_2 (es decir, si el SO_2 está presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica), se agotaría primero el SO_2, mientras que si hubiera más de 200 mol de SO_2 al principio, se agotaría el O_2.

El reactivo que se agota cuando una reacción procede hasta completarse se llama **reactivo limitante**, y los demás reactivos se llaman **reactivos en exceso**. *Un reactivo es limitante cuando está presente en una proporción menor a la estequiométrica en relación con los demás reactivos*. Si todos los reactivos están presentes en proporciones estequiométricas, entonces no hay ninguno limitante (o todos lo son, dependiendo de cómo se considere el caso).

Suponga que $(n_A)_{\text{alimentación}}$ es el número de moles del reactivo A en exceso presentes en la alimentación a un reactor y que $(n_A)_{\text{esteq.}}$ es el **requerimiento estequiométrico** de A, o la cantidad necesaria para que reaccione en su totalidad con el reactivo limitante. Entonces $(n_A)_{\text{alimentado}} - (n_A)_{\text{esteq}}$ es la cantidad por la cual A en la alimentación excede a la cantidad necesaria para reaccionar en su totalidad si la reacción se completa. La fracción en exceso de un reactivo es la relación entre el exceso y el requerimiento estequiométrico.

$$\text{Fracción en exceso de A} = \frac{(n_A)_{\text{alimentado}} - (n_A)_{\text{esteq}}}{(n_A)_{\text{esteq}}} \qquad \textbf{(4.6-1)}$$

El **porcentaje en exceso de A** es la fracción en exceso multiplicada por 100.

Considere, por ejemplo, la hidrogenación de acetileno para formar etano:

$$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$$

y suponga que se alimentan a un reactor 20.0 kmol/h de acetileno y 50.0 kmol/h de hidrógeno. La relación estequiométrica del hidrógeno con el acetileno es 2:1 (la relación entre los coeficientes en la ecuación estequiométrica), y como la relación entre H_2 y C_2H_2 en la alimentación es 2.5:1 (50:20), el hidrógeno se alimenta en una proporción mayor que la estequiométrica respecto del acetileno. En consecuencia, este último es el reactivo limitante. (Convénzase.) Como se requerirían 40.0 kmol H_2/h para reaccionar por completo con todo el acetileno que se alimenta al reactor, $(n_{H_2})_{\text{esteq.}} = 40.0$ kmol/h, y por la ecuación 4.6-1,

$$\text{Fracción en exceso de } H_2 = \frac{(50.0 - 40.0)\text{kmol/h}}{40.0\ \text{kmol/h}} = 0.25$$

Se dice que hay 25% en *exceso de hidrógeno* en la alimentación.

Las reacciones químicas no se llevan a cabo de manera instantánea y a menudo proceden con bastante lentitud. En estos casos, no es práctico diseñar un reactor para la conversión total del reactivo limitante; en vez de ello, el efluente del reactor emerge con algo del reactivo limitante que aún queda y por lo general se le somete a un proceso de separación para retirar el reactivo no transformado del producto. El reactivo separado se recircula entonces hacia la entrada del reactor. La **fracción de conversión** de un reactivo es la relación:

$$f = \frac{\text{moles que reaccionaron}}{\text{moles alimentados}} \qquad \textbf{(4.6-2)}$$

En consecuencia, la fracción que no reaccionó es $1 - f$. Si se alimentan 100 mol de un reactivo y reaccionan 90 mol, la fracción de conversión es 0.90 (el **porcentaje de conversión** es 90%) y la fracción sin reaccionar es 0.10. Si se alimentan 20 mol/min de un reactivo y el porcentaje de conversión es 80%, entonces reaccionaron (20)(0.80) = 16 mol/min y quedaron sin reaccionar (20)(1 – 0.80) = 4 mol/min.

Considerando la reacción que analizamos antes, ($C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$), suponga que se carga un reactor por lotes con 20.0 kmol de acetileno, 50.0 kmol de hidrógeno, y 50.0 kmol de etano. Más aún, suponga que transcurrido cierto tiempo han reaccionado 30.0 kmol de hidrógeno. ¿Qué cantidad de cada especie habrá en el reactor en ese instante?

Es evidente que si comienza con 50.0 kmol de H_2 y reaccionan 30.0 kmol, quedan $\boxed{20.0 \text{ kmol } H_2}$. Además, si 30.0 kmol de H_2 reaccionan, también reaccionan 15.0 kmol de C_2H_2 (¿Por qué?), lo cual deja (20.0 – 15.0) kmol C_2H_2 = $\boxed{5.0 \text{ kmol } C_2H_2}$. Por último, los 30.0 kmol de H_2 que reaccionan forman 15.0 kmol de C_2H_6, los cuales al sumarse a los 50.0 kmol iniciales dan $\boxed{65.0 \text{ kmol } C_2H_6}$.

De manera más general, si ξ (kmol de H_2) reaccionan, se puede seguir el mismo razonamiento y escribir

$$\begin{aligned} n_{H_2} &= (n_{H_2})_0 - \xi \\ n_{C_2H_2} &= (n_{C_2H_2})_0 - \tfrac{1}{2}\xi \\ n_{C_2H_6} &= (n_{C_2H_6})_0 + \tfrac{1}{2}\xi \end{aligned}$$

Una vez que se conoce la cantidad de hidrógeno (o acetileno) que reacciona o cuánto etano se forma, se puede determinar ξ de alguna de estas ecuaciones y luego calcular las cantidades de los componentes restantes mediante las otras dos ecuaciones.

A continuación podemos generalizar este resultado para cualquier reacción química. Para empezar, *definiremos la cantidad* ν_i *como el coeficiente estequiométrico de la* i*-ésima especie en una reacción química, haciéndolo negativo para los reactivos y positivo para los productos*. Por ejemplo,

$$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 \Longrightarrow \nu_{C_2H_2} = -1, \nu_{H_2} = -2, \nu_{C_2H_6} = +1$$

Entonces, si n_{i0} (o $\dot{n}_{i0}$) son los moles (proceso intermitente o por lotes) o la velocidad de flujo molar (proceso continuo) de la especie i en la alimentación a un proceso en estado estacionario intermitente o continuo,

$$n_i = n_{i0} + \nu_i\xi \quad \text{o bien,} \quad \dot{n}_i = \dot{n}_{i0} + \nu_i\dot{\xi} \tag{4.6-3}$$

(Verifique que esta expresión dé las fórmulas que aparecen antes para la reacción del acetileno.) La cantidad ξ (o $\dot{\xi}$), que tiene las mismas unidades que n (o $\dot{n}$), se llama **grado de avance de la reacción**. Si conoce las cantidades alimentadas (n_{i0} para todas las i) y también conoce cualquiera de los valores n_i, es posible calcular ξ aplicando la ecuación 4.6-3 al componente para el cual se conoce n_i. A continuación puede calcular los valores n_i restantes aplicando la ecuación 4.6-3 a las otras especies y sustituyendo los valores conocidos de ξ.

Por ejemplo, considere la reacción de formación del amoniaco:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Suponga que la alimentación a un reactor continuo consta de 100 mol/s de nitrógeno, 300 mol/s de hidrógeno y 1 mol/s de argón (un gas inerte). Por la ecuación 4.6-3 es posible escribir las velocidades de flujo de salida del reactor

$$\begin{aligned} \dot{n}_{N_2} &= 100 \text{ mol/s} - \dot{\xi} \\ \dot{n}_{H_2} &= 300 \text{ mol/s} - 3\dot{\xi} \\ \dot{n}_{NH_3} &= 2\dot{\xi} \\ \dot{n}_{A} &= 1 \text{ mol/s} \end{aligned}$$

Si conoce la velocidad de flujo de salida de cualquier componente o la fracción de conversión del nitrógeno o del hidrógeno, puede calcular $\dot{\xi}$ y después las otras dos velocidades de flujo de salida desconocidas. Inténtelo: para una fracción de conversión de 0.60, calcule la velocidad de flujo de salida del hidrógeno, el grado de avance de la reacción, y las velocidades de flujo de salida del nitrógeno y el amoniaco. El último de estos valores debe ser 120 mol/s.

AUTOEVALUACIÓN La oxidación del etileno para producir óxido de etileno ocurre según la ecuación

$$2\,C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2\,C_2H_4O$$

La alimentación al reactor contiene 100 kmol de C_2H_4 y 100 kmol de O_2.

1. ¿Cuál es el reactivo limitante?
2. ¿Cuál es el porcentaje en exceso del otro reactivo?
3. Si la reacción procede hasta completarse, ¿cuánto quedará del reactivo en exceso, cuánto C_2H_4O se formará y cuál es el grado de avance de la reacción?
4. Si la reacción procede hasta un punto donde la fracción de conversión del reactivo limitante es 50%, ¿cuánto quedará al final de cada reactivo y producto, y cuál es el grado de avance de la reacción?
5. Si la reacción procede hasta un punto donde quedan 60 kmol de O_2, ¿cuál es la fracción de conversión de C_2H_4? ¿Y la del O_2? ¿Y el grado de avance de la reacción?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Se lleva a cabo una sola reacción química A → 2B, en un reactor intermitente, con cantidades iniciales conocidas de A y B. Piense en todas las variables de proceso que podrían modificarse según el grado de avance de la reacción; después sugiera un método por medio del cual se podrían medir estas variables en un experimento para determinar el grado de avance de la reacción contra el tiempo. Por ejemplo, el índice de refracción de la mezcla de reacción podría variar con la composición de la mezcla; entonces, el experimento consistiría en hacer pasar un haz de luz a través del recipiente de reacción y medir el ángulo de refracción en función del tiempo.

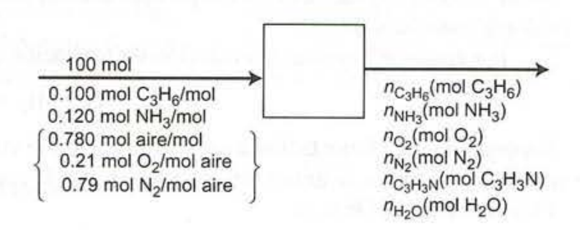
EJEMPLO 4.6-1 ***Estequiometría de reacción***

La reacción del propileno con amoniaco y oxígeno produce acrilonitrilo:

$$C_3H_6 + NH_3 + \tfrac{3}{2}\,O_2 \rightarrow C_3H_3N + 3\,H_2O$$

La alimentación contiene 10.0 mol% de propileno, 12.0% de amoniaco y 78.0% de aire. Se logra una fracción de conversión de 30.0% del reactivo limitante. Tomando 100 mol de alimentación como base, determine cuál es el reactivo limitante, el porcentaje en exceso de los demás reactivos y las cantidades molares de todos los constituyentes gaseosos producidos en una conversión de 30% del reactivo limitante.

SOLUCIÓN ***Base: alimentación de 100 mol***



La alimentación al reactor contiene

$$(n_{C_3H_6})_0 = 10.0 \text{ mol}$$
$$(n_{NH_3})_0 = 12.0 \text{ mol}$$
$$(n_{O_2})_0 = \frac{78.0 \text{ mol aire}}{} \left| \frac{0.210 \text{ mol } O_2}{\text{mol aire}} \right. = 16.4 \text{ mol}$$

$$\Downarrow$$

$$\left.\begin{array}{l}(n_{NH_3}/n_{C_3H_6})_0 = 12.0/10.0 = 1.20 \\ (n_{NH_3}/n_{C_3H_6})_{\text{esteq}} = 1/1 = 1\end{array}\right\} \Rightarrow NH_3 \text{ en exceso } (1.20 > 1)$$

$$\left.\begin{array}{l}(n_{O_2}/n_{C_3H_6})_0 = 16.4/10.0 = 1.64 \\ (n_{O_2}/n_{C_3H_6})_{\text{esteq}} = 1.5/1 = 1.5\end{array}\right\} \Rightarrow O_2 \text{ en exceso } (1.64 > 1.5)$$

Como el propileno se alimenta en una proporción menor que la estequiométrica en relación con los otros dos reactivos, *el propileno es el reactivo limitante.*

Para determinar el porcentaje en exceso de amoniaco y oxígeno es necesario determinar primero las cantidades estequiométricas de estos reactivos correspondientes a la cantidad de propileno en la alimentación (10 mol) y después aplicar la ecuación 4.6-1.

$$(n_{NH_3})_{esteq} = \frac{10.0 \text{ mol } C_3H_6 \mid 1 \text{ mol } NH_3}{\mid 1 \text{ mol } C_3H_6} = 10.0 \text{ mol } NH_3$$

$$(n_{O_2})_{esteq} = \frac{10.0 \text{ mol } C_3H_6 \mid 1.5 \text{ mol } O_2}{\mid 1 \text{ mol } C_3H_6} = 15.0 \text{ mol } O_2$$

$$(\% \text{ exceso})_{NH_3} = \frac{(NH_3)_0 - (NH_3)_{esteq}}{(NH_3)_{esteq}} \times 100\%$$

$$= (12.0 - 10.0)/10.0 \times 100\% = \boxed{20\% \text{ en exceso de } NH_3}$$

$$(\% \text{ en exceso})_{O_2} = (16.4 - 15.0)/15.0 \times 100\% = \boxed{9.3\% \text{ en exceso de } O_2}$$

Si la fracción de conversión del C_3H_6 es de 30%, entonces

$$(n_{C_3H_6})_{salida} = 0.700(n_{C_3H_6})_0 = \boxed{7.0 \text{ mol } C_3H_6}$$

Pero por la ecuación 4.6-3, $n_{C_3H_6} = 10.0 \text{ mol } C_3H_6 - \xi$. Por tanto, el grado de avance de la reacción es $\xi = 3.0$ mol. En consecuencia, también, según la ecuación 4.6-3,

$$\begin{aligned} n_{NH_3} &= 12.0 \text{ mol } NH_3 - \xi &&= 9.0 \text{ mol } NH_3 \\ n_{O_2} &= 16.4 \text{ mol } O_2 - 1.5\,\xi &&= 11.9 \text{ mol } O_2 \\ n_{C_3H_3N} &= \xi &&= 3.00 \text{ mol } C_3H_3N \\ n_{N_2} &= (n_{N_2})_0 &&= 61.6 \text{ mol } N_2 \\ n_{H_2O} &= 3\,\xi &&= 9.0 \text{ mol } H_2O \end{aligned}$$

4.6c Equilibrio químico

Dos aspectos fundamentales de la ingeniería de las reacciones químicas consisten en determinar, dado un conjunto de especies reactivas y condiciones de reacción, (a) cuál será la composición final (en el equilibrio) de la mezcla de reacción, y (b) cuánto tardará el sistema en alcanzar un estado específico justo antes del equilibrio. La **termodinámica del equilibrio químico** se ocupa del primer aspecto y la **cinética química** del segundo.

Algunas reacciones son esencialmente **irreversibles**; es decir, la reacción se lleva a cabo en un solo sentido (de los reactivos hacia los productos) y al final la concentración del reactivo limitante se acerca a cero (aunque "al final" podría significar segundos para algunas reacciones y años para otras). Por consiguiente, la composición en el equilibrio de una reacción de este tipo es la composición que corresponde al consumo total del reactivo limitante.

Otras reacciones (o las anteriores en diferentes condiciones) son **reversibles**; los reactivos forman productos y éstos sufren la transformación inversa para volver a formar los reactivos. Por ejemplo, considere la reacción en la cual el etileno se *hidroliza* a etanol:

$$C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$$

Si comienza con etileno y agua se produce la reacción hacia la derecha; entonces, una vez que está presente el etanol, se inicia la reacción inversa. Conforme disminuyen las concentraciones de C_2H_4 y H_2O, también se reduce la velocidad de la reacción hacia la derecha, y al aumentar la concentración de C_2H_5OH, también se incrementa la velocidad de la reacción inversa. Llega un momento en el cual la velocidad de la reacción hacia la derecha es igual a la velocidad de la reacción hacia la izquierda. En este punto ya no se producen cambios de composición y la mezcla de reacción alcanza el equilibrio químico.

El estudio completo de las relaciones que pueden usarse para determinar las composiciones en el equilibrio de las mezclas de reacción está fuera del alcance de este texto; sin embargo, en este momento ya cuenta con suficientes conocimientos para poder calcular las composiciones en equilibrio si le proporcionan las relaciones necesarias. El siguiente ejemplo ilustra un cálculo de este tipo.

EJEMPLO 4.6-2 ***Cálculo de una composición en equilibrio***

Si la reacción de desplazamiento agua-gas,

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

procede hasta el equilibrio a la temperatura T(K), las fracciones molares de las cuatro especies reactivas satisfacen la relación:

$$\frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = K(T)$$

donde K(T) es la **constante de equilibrio** de la reacción. A $T = 1105$ K, $K = 1.00$.

Suponga que la alimentación a cierto reactor contiene 1.00 mol de CO, 2.00 mol de H_2O y nada de CO_2 ni H_2, y la mezcla de reacción alcanza el equilibrio a 1105 K. Calcule la composición en equilibrio y la fracción de conversión del reactivo limitante.

SOLUCIÓN La estrategia consiste en expresar todas las fracciones molares en términos de una sola variable (ξ_e, el grado de avance de la reacción en equilibrio), sustituir en la relación de equilibrio, despejar ξ_e, y sustituir de nuevo para calcular las fracciones molares de cualquier otra cantidad que se desee.

Según la ecuación 4.6-3,

$$\begin{aligned} n_{CO} &= 1.00 \text{ mol} - \xi_e \text{ (número de gramos-mol de CO presentes en el equilibrio)} \\ n_{H_2O} &= 2.00 \text{ mol} - \xi_e \\ n_{CO_2} &= \xi_e \\ n_{H_2} &= \xi_e \\ \hline n_{total} &= 3.00 \text{ mol} \end{aligned}$$

de donde

$$\begin{aligned} y_{CO} &= (1.00 \text{ mol} - \xi_e)/3.00 \text{ mol} \\ y_{H_2O} &= (2.00 \text{ mol} - \xi_e)/3.00 \text{ mol} \\ y_{CO_2} &= \xi_e/3.00 \text{ mol} \\ y_{H_2} &= \xi_e/3.00 \text{ mol} \end{aligned}$$

Sustituyendo estas expresiones en la relación en el equilibrio (con K = 1.00) se obtiene

$$\frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = \frac{\xi_e^2}{(1.00 \text{ mol} - \xi_e)(2.00 \text{ mol} - \xi_e)} = 1.00$$

Esto puede reescribirse como una ecuación cuadrática estándar (*verifíquelo*) y resolverse para obtener $\xi_e = 0.667$ mol. A su vez, esta cantidad puede sustituirse de nuevo en la expresión de y_i para obtener

$$\boxed{y_{CO} = 0.111, \quad y_{H_2O} = 0.444, \quad y_{CO_2} = 0.222, \quad y_{H_2} = 0.222}$$

En este caso el reactivo limitante es el CO (*verifíquelo*). En el equilibrio

$$n_{CO} = (1.00 - 0.667) \text{ mol} = 0.333 \text{ mol}$$

En consecuencia, la fracción de conversión del CO en equilibrio es

$$f_{CO} = (1.00 - 0.333) \text{ mol CO que reaccionaron}/(1.00 \text{ mol CO alimentados}) = \boxed{0.667}$$

4.6d Reacciones múltiples, rendimiento y selectividad

En la mayoría de los procesos químicos, los reactivos se ponen en contacto para generar determinado producto en una sola reacción. Por desgracia, los reactivos casi siempre se combinan en más de una forma y el producto, una vez formado, puede reaccionar para dar algo menos deseable. Estas reacciones secundarias ocasionan pérdidas económicas, pues se obtiene menor cantidad del producto deseado a partir de una cantidad determinada de materia prima, o es necesario alimentar mayor cantidad de dicha materia al reactor para obtener un rendimiento específico de producto.

Por ejemplo, el etileno puede producirse por deshidrogenación del etano:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

Una vez que se produce algo de hidrógeno, éste puede reaccionar con el etano y producir metano:

$$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2\ CH_4$$

Más aún, el etileno puede reaccionar con el etano formando propileno y metano:

$$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$$

Como la finalidad del proceso es obtener etileno, sólo la primera de estas reacciones es deseable; la segunda consume el reactivo sin dar el producto requerido y la tercera consume tanto el reactivo como el producto deseado. El ingeniero que diseñe el reactor y especifique las condiciones de operación del mismo debe considerar no sólo cómo maximizar la generación del producto deseado (C_2H_4), sino cómo minimizar la producción de los subproductos indeseables (CH_4, C_3H_6).

Los términos **rendimiento** y **selectividad** se usan para describir en qué grado predomina la reacción deseada sobre las reacciones secundarias indeseables.

Rendimiento:

$$\frac{\text{moles formados del producto deseado}}{\text{moles que se hubieran formado si no existieran reacciones secundarias y todo el reactivo limitante reaccionara}} \qquad \textbf{(4.6-4)}$$

Selectividad:

$$\frac{\text{moles formados del producto deseado}}{\text{moles formados del producto indeseable}} \qquad \textbf{(4.6-5)}$$

El rendimiento definido por la ecuación 4.6-4 siempre es una fracción. También puede expresarse como porcentaje multiplicando por 100%. Si A es el producto deseado y B el indeseable, se hace referencia a la *selectividad de A en relación con B*. Los valores altos de rendimiento y selectividad significan que se logró suprimir las reacciones secundarias indeseables en relación con la reacción deseada.

Además de ser definido por la ecuación 4.6-4, el rendimiento también suele definirse como los moles del producto deseado divididos entre los moles de reactivo alimentado o los moles de reactivo consumido en el reactor. Para composiciones dadas de la alimentación y el producto, los rendimientos definidos de estas tres maneras pueden tener valores distintos por completo, de modo que al encontrar una referencia sobre algún rendimiento es importante estar consciente de la definición del mismo.

El concepto de grado de avance de la reacción puede ampliarse a reacciones múltiples, sólo que en este caso, cada reacción independiente tiene su propio grado de avance. Cuando se lleva a cabo un conjunto de reacciones en un reactor intermitente o por lotes o en uno continuo en estado estacionario y ν_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la sustancia i en la reacción j (negativo para los reactivos y positivo para los productos), se puede escribir

$$n_i = n_{i0} + \sum_j \nu_{ij}\xi_j \qquad \textbf{(4.6-6)}$$

Para una sola reacción, esta expresión se reduce a la ecuación 4.6-3.

Por ejemplo, considere el par de reacciones en las cuales el etileno se oxida ya sea a óxido de etileno (deseable) o a dióxido de carbono (indeseable):

$$C_2H_4 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \rightarrow C_2H_4O$$
$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Los moles (o las velocidades de flujo molar) de cada una de las cinco especies que participan en estas reacciones se pueden expresar en términos de los valores de la alimentación y del grado de avance de la reacción mediante la ecuación 4.6-6:

$$\begin{aligned}(n_{C_2H_4})_{\text{salida}} &= (n_{C_2H_4})_0 - \xi_1 - \xi_2\\ (n_{O_2})_{\text{salida}} &= (n_{O_2})_0 - 0.5\xi_1 - 3\xi_2\\ (n_{C_2H_4O})_{\text{salida}} &= (n_{C_2H_4O})_0 + \xi_1\\ (n_{CO_2})_{\text{salida}} &= (n_{CO_2})_0 + 2\xi_2\\ (n_{H_2O})_{\text{salida}} &= (n_{H_2O})_0 + 2\xi_2\end{aligned}$$

Si se conocen los valores de dos cantidades cualesquiera de la salida, será posible determinar los valores ξ_1 y ξ_2 a partir de las dos ecuaciones correspondientes, y calcular después las cantidades restantes utilizando las otras tres ecuaciones. El siguiente ejemplo ilustra este procedimiento.

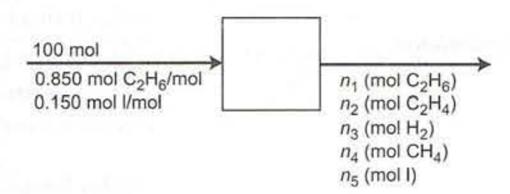
EJEMPLO 4.6-3 ***Rendimiento y selectividad de un reactor de deshidrogenación***

Las reacciones

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$
$$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$$

se llevan a cabo en un reactor continuo en estado estacionario. La alimentación contiene 85.0 mol% de etano (C_2H_6) y el balance son productos inertes (I). La fracción de conversión del etano es 0.501, y el rendimiento fraccionario de etileno es 0.471. Calcule la composición molar del gas producido y la selectividad del etileno para la producción de metano.

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de alimentación***



Por la ecuación 4.6-6, las cantidades de componente en las salidas en términos de grado de avance de la reacción son las siguientes:

$$\begin{aligned}n_1\ (\text{mol } C_2H_6) &= 85.0 \text{ mol } C_2H_6 - \xi_1 - \xi_2\\ n_2\ (\text{mol } C_2H_4) &= \xi_1\\ n_3\ (\text{mol } H_2) &= \xi_1 - \xi_2\\ n_4\ (\text{mol } CH_4) &= 2\xi_2\\ n_5\ (\text{mol I}) &= 15.0 \text{ mol I}\end{aligned}$$

Conversión del etano

Si la fracción de conversión del etano es 0.501, la fracción *sin* convertir (y por tanto la que sale del reactor) debe ser $(1 - 0.501)$.

$$n_1 = \frac{(1-0.501)\text{ mol } C_2H_6 \text{ sin reaccionar}}{\text{mol } C_2H_6 \text{ alimentado}} \cdot \frac{85.0 \text{ mol } C_2H_6 \text{ alimentados}}{}$$
$$= 42.4 \text{ mol } C_2H_6 = 85.0 \text{ mol } C_2H_6 - \xi_1 - \xi_2$$

Rendimiento del etileno

$$\text{Cantidad máxima posible formada de etileno} = \frac{85.0 \text{ mol } C_2H_6 \text{ alimentado}}{} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_4}{1 \text{ mol } C_2H_6} = 85.0 \text{ mol}$$

$$\Downarrow$$

$$n_2 = 0.471(85.0 \text{ mol } C_2H_6) = 40.0 \text{ mol } C_2H_4 = \xi_1$$

Sustituyendo 40.0 mol por ξ_1 en la ecuación 1, se obtiene $\xi_2 = 2.6$ mol. Entonces

$$n_3 = \xi_1 - \xi_2 = 37.4 \text{ mol } H_2$$
$$n_4 = 2\xi_2 = 5.2 \text{ mol } CH_4$$
$$n_5 = 15.0 \text{ mol I}$$
$$n_{total} = (42.4 + 40.0 + 37.4 + 5.2 + 15.0) \text{ mol} = 140.0 \text{ mol}$$
$$\Downarrow$$

Producto: $\boxed{30.3\%\ C_2H_6,\quad 28.6\%\ C_2H_4,\quad 26.7\%\ H_2,\quad 3.7\%\ CH_4,\quad 10.7\%\ I}$

$$\text{selectividad} = (40.0 \text{ mol } C_2H_4)/(5.2 \text{ mol } CH_4)$$
$$= \boxed{7.7 \frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{mol } CH_4}}$$

AUTOEVALUACIÓN Considere el siguiente par de reacciones:

$$A \rightarrow 2B \text{ (deseado)}$$
$$A \rightarrow C \text{ (no deseado)}$$

Suponga que se alimentan 100 mol de A en un reactor intermitente y el producto final contiene 10 mol de A, 160 mol de B y 10 mol de C. Calcule:

1. La fracción de conversión de A.
2. El porcentaje de rendimiento de B.
3. La selectividad de B en relación con C.
4. Los grados de avance de la primera y de la segunda reacciones.

4.7 BALANCES DE PROCESOS REACTIVOS

4.7a Balances de especies atómicas y moleculares

La figura 4.7-1 es el diagrama de flujo de la deshidrogenación de etano en un reactor continuo en estado estacionario. La reacción es

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

Se alimentan al reactor 100 kmol/min de etano. La velocidad de flujo molar de H_2 en la corriente de producto es 40 kmol/min.

Sería posible escribir varios balances distintos para este proceso, incluyendo los balances de masa total, C_2H_6, C_2H_4 y H_2. De ellos, sólo el primero tiene la forma simple *entrada = salida*: como las tres especies dadas participan en la reacción, la ecuación de balance para cada una debe incluir un término de generación (de C_2H_4 y H_2) o un término de consumo (de C_2H_6).

Sin embargo, observe que también es posible escribir ecuaciones de balance para el hidrógeno atómico y el carbono atómico, sin importar la especie molecular de la cual formen parte los átomos de carbono e hidrógeno. Los balances de las especies atómicas *pueden* escribirse como *entrada = salida*, ya que los átomos no se crean (generación = 0) ni se destruyen (consumo = 0) en una reacción química.

Antes de ilustrar estos balances, aclaremos una ambigüedad. Hablar de un balance de hidrógeno podría significar dos cosas totalmente distintas: el balance del hidrógeno molecular (H_2), el cual existe como especie independiente, o el balance del hidrógeno total (H), enlazado y no enlazado. Por tanto, en adelante emplearemos los términos **balance de hidrógeno molecular** y **balance de hidrógeno atómico** para representar a cada tipo.

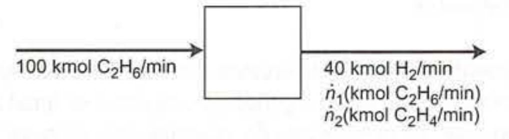


Figura 4.7-1 Deshidrogenación del etano.

Los siguientes son algunos balances que es posible escribir para el proceso de la figura 4.7-1. (Recuerde que la ecuación general de balance para un proceso en estado estacionario es entrada + generación = salida + consumo.)

Balance de H_2 molecular: generación = salida

$$\text{Gen}_{H_2}\left(\frac{\text{mol } H_2 \text{ generado}}{\text{min}}\right) = 40 \text{ mol } H_2 / \text{min}$$

Balance de C_2H_6: entrada = salida + consumo

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}} = \dot{n}_1\left(\frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}}\right) + \text{Cons}_{C_2H_6}\left(\frac{\text{mol } C_2H_6 \text{ consumido}}{\text{min}}\right)$$

Balance de C_2H_4: generación = salida

$$\text{Gen}_{C_2H_4}\left(\frac{\text{mol } C_2H_4 \text{ generado}}{\text{min}}\right) = \dot{n}_2\left(\frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{min}}\right)$$

Balance de C atómico: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}}\left|\frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } C_2H_6}\right. = \dot{n}_1 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}}\left|\frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } C_2H_6}\right. + \dot{n}_2 \frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{min}}\left|\frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } C_2H_4}\right.$$

$$\Downarrow$$

$$100 \text{ mol C/min} = \dot{n}_1 + \dot{n}_2$$

Balance de H atómico: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6}{\text{min}}\left|\frac{6 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } C_2H_6}\right. = \frac{40 \text{ mol } H_2}{\text{min}}\left|\frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2}\right.$$

$$+ \dot{n}_1 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}}\left|\frac{6 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } C_2H_6}\right. + \dot{n}_2 \frac{\text{mol } C_2H_4}{\text{min}}\left|\frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } C_2H_4}\right.$$

$$\Downarrow$$

$$600 \text{ mol H/min} = 80 \text{ mol H/min} + 6\dot{n}_1 + 4\dot{n}_2$$

Se podrían despejar $\dot{n}_1$ y $\dot{n}_2$ en forma directa a partir de los dos balances atómicos o usando los balances de las tres especies moleculares junto con la ecuación estequiométrica para la reacción.

En general, los sistemas que implican reacciones químicas pueden analizarse usando (a) balances de las especies moleculares (método que se usa siempre en sistemas no reactivos), (b) balances de especies atómicas y (c) grados de avance de la reacción. Cada método conduce a los mismos resultados, pero cualquiera puede ser el más conveniente para un cálculo determinado, de manera que es recomendable familiarizarse con los tres.

Para llevar a cabo el análisis de grados de libertad en sistemas reactivos, primero es necesario comprender los conceptos de *ecuaciones, especies* y *reacciones químicas independientes*. En la siguiente sección explicamos estos conceptos y a continuación se esbozan e ilustran los tres métodos para efectuar los cálculos de balances en sistemas reactivos.

4.7b Ecuaciones, especies y reacciones independientes

Al describir el análisis de grados de libertad en la sección 4.3d, se mencionó que el número máximo de balances de materia que es posible escribir para un proceso no reactivo es igual al número de *especies independientes* incluidas en el proceso. Es el momento de examinar más de cerca lo que esto significa y de ver cómo extender el análisis a los procesos reactivos.

Un concepto fundamental es el de las *ecuaciones independientes*. Las ecuaciones algebraicas son independientes cuando no se puede obtener ninguna de ellas sumando o restando múltiplos de cualquiera de las otras. Por ejemplo, las ecuaciones

$$[1] \quad x + 2y = 4$$
$$[2] \quad 3x + 6y = 12$$

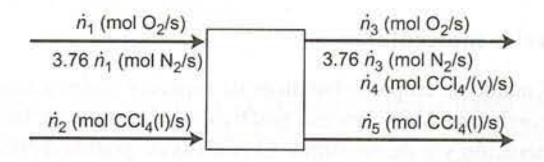
no son independientes porque [2] = 3 × [1]. De hecho, son en realidad la misma ecuación. (Convénzase observando lo que ocurre al intentar despejar x y y en ambas ecuaciones.) De igual manera, las ecuaciones

$$[1] \quad x + 2y = 4$$
$$[2] \quad 2x - z = 2$$
$$[3] \quad 4y + z = 6$$

no son independientes porque [3] = 2 × [1] − [2]. (Compruébelo.)

Cuando dos especies moleculares guardan la misma proporción entre sí siempre que aparecen en un proceso y esta proporción se incorpora al marcar el diagrama de flujo, los balances de esas especies no serán ecuaciones independientes. En forma similar, si dos especies atómicas se encuentran en la misma proporción siempre que aparecen en un proceso, los balances de esas especies no serán ecuaciones independientes.

Por ejemplo, considere un proceso en el cual se vaporiza una corriente de tetracloruro de carbono líquido con una corriente de aire.



Como se indica que el nitrógeno y el oxígeno guardan la misma proporción siempre que aparecen en el diagrama de flujo (3.76 mol de N_2/mol de O_2) no es posible contarlas como dos especies independientes y, por tanto, sólo se pueden contar dos balances independientes de especies moleculares en el análisis de grados de libertad —uno para el O_2 o el N_2 y otro para el CCl_4. (Intente escribir balances separados para el O_2 y el N_2 y vea qué obtiene.)

De igual manera, el nitrógeno atómico (N) y el oxígeno atómico (O) siempre guardan la misma proporción entre sí en el proceso (de nuevo, 3.76:1) lo mismo que el cloro atómico y el carbono atómico (4 mol de Cl/1 mol C). En consecuencia, aunque participan cuatro especies atómicas en este proceso, sólo es posible contar dos balances de especies atómicas independientes en el análisis de grados de libertad —uno para el O o el N y el otro para el C o el Cl. (De nuevo, verifique que los balances de O y N dan la misma ecuación, lo mismo que los balances de C y Cl.)

Por último, al utilizar balances de especies moleculares o grados de avance de la reacción para analizar un sistema reactivo, el análisis de grados de libertad debe dar cuenta del número de reacciones químicas independientes entre las especies que entran y salen del sistema. *Las reacciones químicas son independientes cuando la ecuación estequiométrica de cualquiera de ellas no puede obtenerse sumando y restando múltiplos de las ecuaciones estequiométricas de las demás.*

Por ejemplo, considere las reacciones

$$[1] \quad A \rightarrow 2B$$
$$[2] \quad B \rightarrow C$$
$$[3] \quad A \rightarrow 2C$$

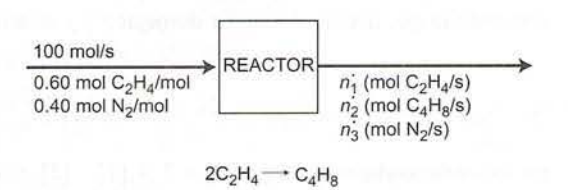
Estas tres reacciones no son independientes, ya que [3] = [1] + 2 × [2].

$$[1]: \quad A \rightarrow 2B$$
$$2 \times [2]: 2B \rightarrow 2C$$
$$[1] + 2 \times [2]: A + 2B \rightarrow 2B + 2C \Rightarrow A \rightarrow 2C \; (= [3])$$

Sin embargo, un par cualquiera de estas reacciones es independiente. (Deben serlo, pues cada una incluye por lo menos una especie que no aparece en la otra.)

AUTOEVALUACIÓN

1. Se alimenta una mezcla de etileno y nitrógeno a un reactor donde parte del etileno se dimeriza a buteno.



¿Cuántas especies moleculares independientes participan en el proceso? ¿Cuántas especies atómicas independientes participan? Compruebe esto último escribiendo los balances de C, H y N.

2. Escriba las ecuaciones estequiométricas para la combustión de metano con oxígeno para formar (a) CO_2 y H_2O, y (b) CO y H_2O; y para la combustión de etano con oxígeno para formar (c) CO_2 y H_2O, y (d) CO y H_2O. Después compruebe que sólo tres de estas cuatro reacciones son independientes.

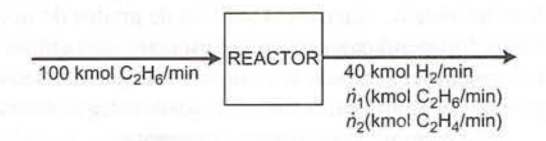
4.7c Balances de especies moleculares

Cuando se emplean balances de especies moleculares para determinar las variables desconocidas de las corrientes de un proceso reactivo, los balances de las especies reactivas deben contener términos de generación y/o de consumo. El análisis de grados de libertad es el siguiente:

Número de variables desconocidas marcadas
\+ Número de reacciones químicas independientes (como se definen en la sección 4.7b)
− Número de balances de especies moleculares independientes (como se definen en la sección 4.7b)
− Número de otras ecuaciones que relacionan variables desconocidas
= Número de grados de libertad

Una vez que se calcula el término de generación o de consumo para una especie en una reacción dada, es posible determinar en forma directa los términos de generación y consumo de las demás especies en dicha reacción mediante la ecuación estequiométrica. (Pronto ilustraremos esta determinación.) Por tanto, se debe especificar o calcular un término de generación o consumo por cada reacción independiente, de ahí que cada reacción agregue un grado de libertad al sistema.

Emplearemos la deshidrogenación del etano (figura 4.7-1) para ilustrar los procedimientos necesarios. Presentamos de nuevo aquí el diagrama de flujo para facilitar su consulta.



Análisis de grados de libertad

2 variables desconocidas marcadas ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$)
\+ 1 reacción química independiente
− 3 balances de especies moleculares independientes (C_2H_6, C_2H_4 y H_2)
− 0 otras ecuaciones que relacionen variables desconocidas
= 0 grados de libertad

El balance de hidrógeno se usará para determinar la velocidad de generación de hidrógeno, y la velocidad de flujo de salida del etano y el etileno se calculará a partir de los balances de esas especies. Observe cómo se determinan en forma directa los términos de generación del etileno y consumo del etano a partir del término de generación de hidrógeno.

Balance de H_2: generación = salida

$$\text{Gen}_{H_2}\left(\frac{\text{kmol } H_2 \text{ generado}}{\text{min}}\right) = 40 \text{ kmol } H_2 / \text{min}$$

Balance de C_2H_6: entrada = salida + consumo

$$100 \frac{\text{kmol } C_2H_6}{\text{min}} = \dot{n}_1\left(\frac{\text{kmol } C_2H_6}{\text{min}}\right)$$

$$+ \frac{40 \text{ kmol } H_2 \text{ generado}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ kmol } C_2H_6 \text{ consumido}}{1 \text{ kmol } H_2 \text{ generado}} \Longrightarrow \boxed{\dot{n}_1 = 60 \text{ kmol } C_2H_6/\text{min}}$$

Balance de C_2H_4: generación = salida

$$\frac{40 \text{ kmol } H_2 \text{ generado}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ kmol } C_2H_4 \text{ generado}}{1 \text{ kmol } H_2 \text{ generado}} = \dot{n}_2\left(\frac{\text{kmol } C_2H_4}{\text{min}}\right)$$

$$\Longrightarrow \boxed{\dot{n}_2 = 40 \text{ kmol } C_2H_4/\text{min}}$$

4.7d Balances de especies atómicas

Todos los balances de especies atómicas (C, H, O, etcétera) toman la forma de "entrada = salida", ya que no se generan ni se consumen especies atómicas en las reacciones (a diferencia de las reacciones nucleares). El número de grados de libertad se determina en forma directa restando las ecuaciones que contienen a las incógnitas marcadas: las reacciones no aportan grados adicionales de libertad.

Número de variables marcadas desconocidas
− Número de balances de especies atómicas independientes (como se definen en la sección 4.7b)
− Número de balances moleculares de especies independientes no reactivas
− Número de otras ecuaciones que relacionen variables desconocidas
= Número de grados de libertad

En el proceso de deshidrogenación del etano se determinarán las dos velocidades de flujo desconocidas a partir de los balances para carbono atómico e hidrógeno atómico.

Análisis de grados de libertad

2 variables desconocidas marcadas
− 2 balances de especies atómicas independientes (C y H)
− 0 balances moleculares de especies no reactivas independientes
− 0 otras ecuaciones que relacionen variables desconocidas
= 0 grados de libertad

Balance de C: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ kmol } C_2H_6}{\text{min}} \cdot \frac{2 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol } C_2H_6}$$

$$= \frac{\dot{n}_1 \text{ (kmol } C_2H_6)}{\text{(min)}} \cdot \frac{2 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol } C_2H_6} + \frac{\dot{n}_2 \text{ (kmol } C_2H_4)}{\text{(min)}} \cdot \frac{2 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol } C_2H_4}$$

$$\Downarrow$$

$$100 = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 \qquad \textbf{(1)}$$

Balance de H: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ kmol } C_2H_6}{\text{min}}\left|\frac{6 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol } C_2H_6}\right. = \frac{40 \text{ kmol } H_2}{\text{min}}\left|\frac{2 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol } H_2}\right.$$

$$+ \frac{\dot{n}_1 (\text{kmol } C_2H_6)}{(\text{min})}\left|\frac{6 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol } C_2H_6}\right. + \frac{\dot{n}_2(\text{kmol } C_2H_4)}{(\text{min})}\left|\frac{4\text{kmol H}}{1 \text{ kmol } C_2H_4}\right.$$

$$\Downarrow$$

$$600 \text{ mol H/min} = 80 \text{ mol H/min} + 6\dot{n}_1 + 4\dot{n}_2 \qquad (2)$$

Al resolver las ecuaciones (1) y (2) de manera simultánea se obtienen las mismas soluciones que con los balances de especies atómicas:

$$\boxed{\dot{n}_1 = 60 \text{ kmol } C_2H_6/\text{min}}$$

$$\boxed{\dot{n}_2 = 40 \text{ kmol } C_2H_4/\text{min}}$$

4.7e Grado de avance de la reacción

Una tercera forma para determinar las velocidades de flujo molar desconocidas en un proceso reactivo consiste en escribir expresiones para la velocidad de flujo de cada especie de producto (o cantidad molar) en términos de grados de avance de la reacción usando la ecuación 4.6-3 (o la ecuación 4.6-6 para reacciones múltiples), sustituir las velocidades de flujo conocidas de la alimentación y el producto, y despejar el grado de avance de la reacción y las velocidades de flujo de las especies reactivas restantes. El análisis de grados de libertad es el siguiente:

Número de variables desconocidas marcadas
\+ Número de reacciones independientes (un grado de avance de la reacción para cada una)
− Número de especies reactivas independientes (una ecuación para cada especie en términos del grado de avance de la reacción)
− Número de especies no reactivas independientes (una ecuación de balance para cada una)
− Número de otras ecuaciones que relacionan a las variables desconocidas
= Número de grados de libertad

En el proceso de deshidrogenación (consulte de nuevo el diagrama de flujo), GL = 2 variables desconocidas ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$) + 1 reacción independiente − 3 especies reactivas independientes (C_2H_6, C_2H_4, H_2) = 0. Para el mismo proceso, la ecuación 4.6-2 ($\dot{n}_1 = \dot{n}_{io} + \nu_i\xi$) para las tres especies del proceso se transforma en

$$H_2(\nu = 1)\text{: } 40 \text{ kmol } H_2/\text{min} = \xi \Longrightarrow \xi = 40 \text{ kmol/min}$$

$$C_2H_6(\nu = -1)\text{: } \dot{n}_1 = 100 \text{ kmol } C_2H_6/\text{min} - \xi \xrightarrow{\xi = 40 \text{ kmol/min}} \boxed{\dot{n}_1 = 60 \text{ kmol } C_2H_6/\text{min}}$$

$$C_2H_4(\nu = 1)\text{: } \dot{n}_2 = \xi \xrightarrow{\xi = 40 \text{ kmol/min}} \boxed{\dot{n}_2 = 40 \text{ kmol } C_2H_4/\text{min}}$$

Dado que los tres métodos para efectuar balances de materia en sistemas reactivos —balances de especies moleculares y de especies atómicas, y grados de avance de la reacción— por necesidad dan los mismos resultados, la pregunta es cuál usar en un proceso determinado. No hay reglas infalibles para ello, pero sugerimos los siguientes lineamientos:

- *En general, los balances de especies atómicas conducen al procedimiento más directo para obtener una solución, en especial cuando se lleva a cabo más de una reacción.*
- *Los grados de avance de la reacción son convenientes para problemas de equilibrio químico y cuando se utilizará software para resolver las ecuaciones.*

- *Los balances de especies moleculares requieren cálculos más complejos que los otros dos métodos y sólo deben emplearse para sistemas simples que incluyan una sola reacción.*

El siguiente ejemplo ilustra los tres métodos aplicados a un sistema donde se efectúan dos reacciones.

EJEMPLO 4.7-1 ***Combustión incompleta del metano***

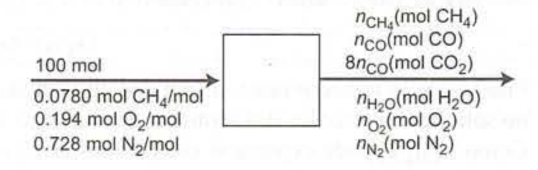
Se quema metano con aire en un reactor de combustión continua en estado estacionario y se obtiene una mezcla de monóxido y dióxido de carbono y agua. Las reacciones que se efectúan son

$$CH_4 + \tfrac{3}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \quad \textbf{(1)}$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \textbf{(2)}$$

La alimentación del reactor contiene 7.80 mol% de CH4, 19.4% de O_2 y 72.8% de N_2. El porcentaje de conversión del metano es 90.0% y el gas que sale del reactor contiene 8 mol de CO_2/mol CO. Realice el análisis de grados de libertad del proceso y después calcule la composición molar de la corriente de producto usando balances de especies moleculares, balances de especies atómicas y grados de avance de la reacción.

SOLUCIÓN ***Base = 100 mol de alimentación***



Análisis de grados de libertad

El análisis puede basarse en cualquiera de los tres métodos de solución:

- ***Balances de especies moleculares*** (sección 4.7c). 5 variables desconocidas + 2 reacciones independientes − 6 balances de especies moleculares independientes (CH_4, O_2, N_2, CO, CO_2, H_2O) −1 conversión especificada de metano = 0 grados de libertad.
- ***Balances de especies atómicas*** (sección 4.7d). 5 variables desconocidas − 3 balances de especies atómicas independientes (C, H, O) −1 balance de especie molecular no reactiva (N_2) −1 conversión especificada del metano = 0 grados de libertad.
- ***Grados de avance de la reacción*** (sección 4.7e). 5 variables desconocidas marcadas + 2 reacciones independientes − 5 expresiones para $n_i(\xi)(i = CH_4, O_2, CO, CO_2, H_2O)$ −1 balance de especie molecular no reactiva (N_2) −1 conversión especificada de metano = 0 grados de libertad.

Antes de escribir los balances, la conversión especificada de metano puede emplearse para determinar n_{CH_4}.

Conversión de 90% del CH_4: (10% permanece sin conversión)

$$\boxed{n_{CH_4} = 0.100(7.80 \text{ mol } CH_4 \text{ alimentado}) = 0.780 \text{ mol } CH_4}$$

En los tres métodos es necesario escribir el balance de nitrógeno (la especie no reactiva del proceso), así que procedemos a hacerlo:

Balance de N_2: entrada = salida

$$\boxed{n_{N_2} = 72.8 \text{ mol } N_2}$$

Aún es necesario determinar n_{CO}, n_{H_2O} y n_{O_2}. Aplicaremos cada uno de los métodos descritos.

Balances de especies moleculares

Como mencionamos antes, este método es el más difícil cuando se llevan a cabo reacciones múltiples, por lo cual no recomendamos su utilización. Lo incluimos sólo con fines ilustrativos (sobre todo para ilustrar por qué no recomendamos su aplicación).

Cada balance de una especie reactiva contendrá un término de generación o consumo. Emplearemos la notación, $C_{CH_4,1}$ (mol CH_4) para denotar el consumo de metano en la Reacción 1. $G_{H_2O,2}$(mol H_2O) para denotar la generación de agua en la Reacción 2, etcétera. Observe que cualquier término G y C para una reacción determinada puede expresarse en términos de cualquier otro término G o C para la misma reacción partiendo en forma directa de la ecuación estequiométrica. Por ejemplo, la generación de agua en la Reacción 1 puede expresarse en términos del consumo de oxígeno en esa reacción como sigue

$G_{H_2O,1}$ (mol H_2O generados en la Reacción 1)

$$= C_{O_2,1}\ (\text{mol } O_2 \text{ consumidos en la Reacción 1}) \times \left(\frac{2 \text{ mol } H_2O \text{ generado}}{1.5 \text{ mol } O_2 \text{ consumido}}\right) \quad \text{(¡Verifíquelo!)}$$

Como los balances de CO y CO_2 incluyen, cada uno, la misma cantidad molar desconocida (n_{CO}), comenzaremos por ellos. Asegúrese de comprender la forma de cada balance (como el del CO, que se simplifica a "salida = generación").

Balance de CO: salida = generación

$$n_{CO} = G_{CO,1} \tag{3}$$

Balance de CO_2: salida = generación

$$8n_{CO} = G_{CO_2,2} \tag{4}$$

Puesto que se conocen tanto la cantidad alimentada de metano como la de la salida, el balance de metano sólo debe incluir los dos términos de consumo de metano (uno para cada reacción) como incógnitas. Como $C_{CH_4,1}$ puede expresarse en términos de $G_{CO,1}$ y $C_{CH_4,2}$ puede expresarse en términos de $G_{CO_2,2}$, los balances de CO, CO_2 y CH_4 darán tres ecuaciones con tres incógnitas —n_{CO}, $G_{CO,1}$, y $G_{CO_2,2}$.

Balance de CH_4: entrada = salida + consumo

$$7.80 \text{ mol } CH_4 = 0.780 \text{ mol } CH_4 + C_{CH_4,1} + C_{CH_4,2}$$

$\Downarrow$ $C_{CH_4,1} = G_{CO,1} \times$ (1 mol CH_4 consumido/1 mol CO generado)
$C_{CH_4,2} = G_{CO_2,2} \times$ (1 mol CH_4 consumido/1 mol CO_2 generado)

$$7.02 \text{ mol } CH_4 = G_{CO,1} + G_{CO_2,2}$$

$\Downarrow$ Ecuaciones 3 y 4

$$7.02 \text{ mol } CH_4 = n_{CO} + 8n_{CO} = 9n_{CO}$$

$\Downarrow$

$$\boxed{n_{CO} = 0.780 \text{ mol CO}}$$

$$\boxed{n_{CO_2} = (8 \times 0.780) \text{ mol } CO_2 = 6.24 \text{ mol } CO_2}$$

Las ecuaciones 3 y 4 nos dan ahora

$$G_{CO,1} = n_{CO} = 0.780 \text{ mol CO generado} \tag{5}$$

$$G_{CO_2,2} = 8n_{CO} = 6.24 \text{ mol } CO_2 \text{ generado} \tag{6}$$

Los balances de agua y oxígeno completan el cálculo de las velocidades de flujo desconocidas.

Balance de H_2O: salida = generación

$$n_{H_2O} = G_{H_2O,1} + G_{H_2O,2}$$

$$= G_{CO,1}\left(\frac{2 \text{ mol } H_2O \text{ generado}}{1 \text{ mol CO generado}}\right) + G_{CO_2,2}\left(\frac{2 \text{ mol } H_2O \text{ generado}}{1 \text{ mol } CO_2 \text{ generado}}\right)$$

$\Downarrow$ $G_{CO,1} = 0.780$ mol CO generado, $G_{CO_2,2} = 6.24$ mol CO_2 generado

$$\boxed{n_{H_2O} = 14.0 \text{ mol } H_2O}$$

Balance de O_2: salida = entrada – consumo

$$n_{O_2} = 19.4 \text{ mol } O_2 - C_{O_2,1} - C_{O_2,2}$$

$$= 19.4 \text{ mol } O_2 - G_{CO,1}\left(\frac{1.5 \text{ mol } O_2 \text{ consumido}}{1 \text{ mol CO generado}}\right) - G_{CO_2,2}\left(\frac{2 \text{ mol } O_2 \text{ consumido}}{1 \text{ mol } CO_2 \text{ generado}}\right)$$

$$\Downarrow G_{CO,1} = 0.780 \text{ mol CO generado}, \; G_{CO_2,2} = 6.24 \text{ mol } CO_2 \text{ generado}$$

$$\boxed{n_{O_2} = 5.75 \text{ mol } O_2}$$

En resumen, el gas de combustión contiene 0.780 mol CH_4, 0.780 mol CO, 6.24 mol CO_2, 14.0 mol H_2O, 5.75 mol O_2 y 72.8 mol N_2. Por tanto, la composición molar del gas es

$$\boxed{0.78\% \; CH_4, 0.78\% \; CO, 6.2\% \; CO_2, 14.0\% \; H_2O, 5.7\% \; O_2, \text{ y } 72.5\% \; N_2}$$

Balances de especies atómicas

Haciendo referencia al diagrama de flujo, se observa que el balance del carbono atómico incluye sólo una incógnita (n_{CO}) y el balance del hidrógeno atómico también incluye una sola incógnita (n_{H_2O}), pero el balance del oxígeno atómico incluye tres incógnitas. En consecuencia, escribiremos primero los balances de C y H y después el del O para determinar la variable desconocida restante, n_{O_2}. Todos los balances atómicos tienen la forma *entrada = salida*. Sólo determinaremos las cantidades de los componentes; a continuación se hace el cálculo de las fracciones molares, como se hizo antes.

Balance de C

$$\frac{7.8 \text{ mol } CH_4 \;\big|\; 1 \text{ mol C}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } CH_4} = \frac{0.78 \text{ mol } CH_4 \;\big|\; 1 \text{ mol C}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } CH_4}$$

$$+ \frac{n_{CO}(\text{mol CO}) \;\big|\; 1 \text{ mol C}}{\;\big|\; 1 \text{ mol CO}} + \frac{8n_{CO}(\text{mol } CO_2) \;\big|\; 1 \text{ mol C}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } CO_2}$$

$$\Downarrow \text{Despejando } n_{CO}$$

$$\boxed{n_{CO} = 0.780 \text{ mol CO}}$$

$$\boxed{n_{CO_2} = 8n_{CO} = (8 \times 0.780) \text{ mol } CO_2 = 6.24 \text{ mol } CO_2}$$

Balance de H

$$\frac{7.8 \text{ mol } CH_4 \;\big|\; 4 \text{ mol H}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } CH_4} = \frac{0.78 \text{ mol } CH_4 \;\big|\; 4 \text{ mol H}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } CH_4}$$

$$+ \frac{n_{H_2O}(\text{mol } H_2O) \;\big|\; 2 \text{ mol H}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } H_2O} \Longrightarrow \boxed{n_{H_2O} = 14.0 \text{ mol } H_2O}$$

Balance de O

$$\frac{19.4 \text{ mol } O_2 \;\big|\; 2 \text{ mol O}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } O_2} = \frac{n_{O_2}(\text{mol } O_2) \;\big|\; 2 \text{ mol O}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } O_2} + \frac{0.78 \text{ mol CO} \;\big|\; 1 \text{ mol O}}{\;\big|\; 1 \text{ mol CO}}$$

$$+ \frac{6.24 \text{ mol } CO_2 \;\big|\; 2 \text{ mol O}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } CO_2} + \frac{14.0 \text{ mol } H_2O \;\big|\; 1 \text{ mol O}}{\;\big|\; 1 \text{ mol } H_2O}$$

$$\Longrightarrow \boxed{n_{O_2} = 5.75 \text{ mol } O_2}$$

Las velocidades de flujo son las mismas que las calculadas en los balances moleculares (como debe ser), sólo que este cálculo es mucho más sencillo.

Grado de avance de la reacción

Para las reacciones

$$CH_4 + \tfrac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \qquad (1)$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

La ecuación 4.6-6 ($n_i = n_{i0} + \Sigma \nu_{ij}\xi_j$) para la especie reactiva que participa en el proceso da las siguientes cinco ecuaciones con cinco incógnitas (ξ_1, ξ_2, n_{CO}, n_{H_2O}, n_{O_2}):

$$n_{CH_4}(= 0.78 \text{ mol}) = 7.80 \text{ mol} - \xi_1 - \xi_2 \Longrightarrow 7.02 \text{ mol} = \xi_1 + \xi_2 \qquad (3)$$

$$n_{CO} = \xi 1 \qquad (4)$$

$$n_{CO_2}(= 8n_{CO}) = \xi_2 \qquad (5)$$

$$n_{H_2O} = 2\xi_1 + 2\xi_2 \qquad (6)$$

$$n_{O_2} = 19.4 \text{ mol} - \tfrac{3}{2}\xi_1 - 2\xi_2 \qquad (7)$$

Por la ecuación 4, $\xi_1 = n_{CO}$, y por la ecuación 5, $\xi_2 = 8n_{CO}$. Al sustituir estas dos expresiones en la ecuación 3, se puede resolver la ecuación resultante para obtener

$$\boxed{n_{CO} = 0.78 \text{ mol CO}} \Longrightarrow \boxed{n_{CO_2} = 8n_{CO} = (8 \times 0.780) \text{ mol } CO_2 = 6.24 \text{ mol } CO_2}$$

⇓ ecuaciones 4 y 5

$$\xi_1 = n_{CO} = 0.78 \text{ mol}$$
$$\xi_2 = n_{CO_2} = 6.24 \text{ mol}$$

⇓ Sustituyendo ξ_1 y ξ_2 en las ecuaciones 6 y 7

$$\boxed{n_{H_2O} = 14.0 \text{ mol } H_2O}$$

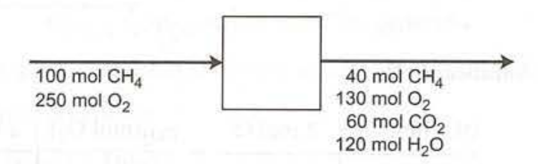
$$\boxed{n_{O_2} = 5.75 \text{ mol } O_2}$$

De nuevo se obtuvieron las mismas velocidades de flujo, de modo que la composición molar del gas producido también debe ser la misma. Los balances de las especies atómicas proporcionan la solución menos complicada.

AUTOEVALUACIÓN Se quema metano en un reactor intermitente para formar dióxido de carbono y agua:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

La alimentación al reactor y los productos obtenidos se muestran en el siguiente diagrama de flujo:



1. ¿Cuánto metano se consumió? ¿Cuál es la fracción de conversión del metano?
2. ¿Cuánto oxígeno se consumió? ¿Cuál es la fracción de conversión del oxígeno?
3. Escriba la ecuación del grado de avance de la reacción (4.6-3) para el metano, oxígeno y CO_2. Use cada ecuación para determinar el grado de avance de la reacción, ξ, sustituyendo los valores de entrada y salida que se indican en el diagrama de flujo.

4. ¿Cuántos balances de especies moleculares independientes es posible escribir? ¿Cuántos balances de especies atómicas independientes es posible escribir?
5. Escriba los siguientes balances y verifique que se cumplan. La solución del primero se da como ejemplo.
   - **(a)** Metano. (I = O + C. 100 mol CH_4 entrada = 40 mol CH_4 salida + 60 mol CH_4 consumidos)
   - **(b)** Oxígeno atómico (O).
   - **(c)** Oxígeno molecular (O_2).
   - **(d)** Agua.
   - **(e)** Hidrógeno atómico.

4.7 Separación de productos y recirculación

Se utilizan dos definiciones de conversión de reactivos para efectuar el análisis de reactores químicos cuando hay separación de productos y recirculación de reactivos sin consumir:

Conversión total:

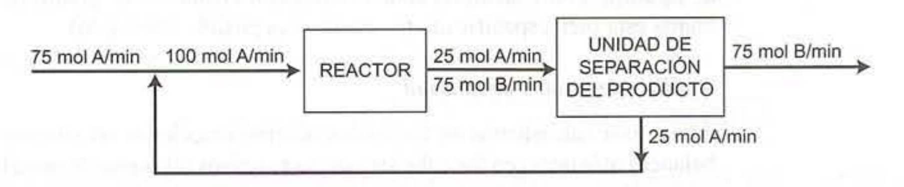
$$\frac{\text{entrada de reactivos al proceso} - \text{salida de reactivos del proceso}}{\text{entrada de reactivos al proceso}} \qquad \textbf{(4.7-1)}$$

Conversión en un paso:

$$\frac{\text{entrada de reactivos al reactor} - \text{salida de reactivos del reactor}}{\text{entrada de reactivos al reactor}} \qquad \textbf{(4.7-2)}$$

Como siempre, se obtienen los porcentajes de conversión correspondientes multiplicando estas cantidades por 100%.

Por ejemplo, considere el siguiente diagrama de flujo marcado para un proceso químico simple que se base en la reacción A → B:



La conversión total de A, según la ecuación 4.7-1, es

$$\frac{(75\ \text{mol A/min})_{\text{entra}} - (0\ \text{mol/min})_{\text{sale}}}{(75\ \text{mol A/min})_{\text{entra}}} \times 100\% = 100\%$$

La conversión en un paso, según la ecuación 4.7-2, es

$$\frac{(100\ \text{mol A/min})_{\text{entra}} - (25\ \text{mol A/min})_{\text{sale}}}{(100\ \text{mol A/min})_{\text{entra}}} \times 100\% = 75\%$$

Este ejemplo constituye otra ilustración del objetivo de la recirculación. Se logró el uso total del reactivo por el cual pagamos —la alimentación fresca—, aunque sólo 75% del reactivo que entra al reactor se consume antes de salir. La conversión total es de 100% debido a que se supuso una separación perfecta: cualquier cantidad de A que no reacciona se envía de nuevo al reactor. Si se lograra una separación menor a la perfecta y quedara algo de A en la corriente del producto, la conversión total sería menor de 100%, aunque siempre sería mayor que la conversión en un paso.

AUTOEVALUACIÓN ¿Cuáles son las conversiones totales y en un paso para el proceso que se muestra en la figura 4.5-1 de la página 110?

EJEMPLO 4.7-2

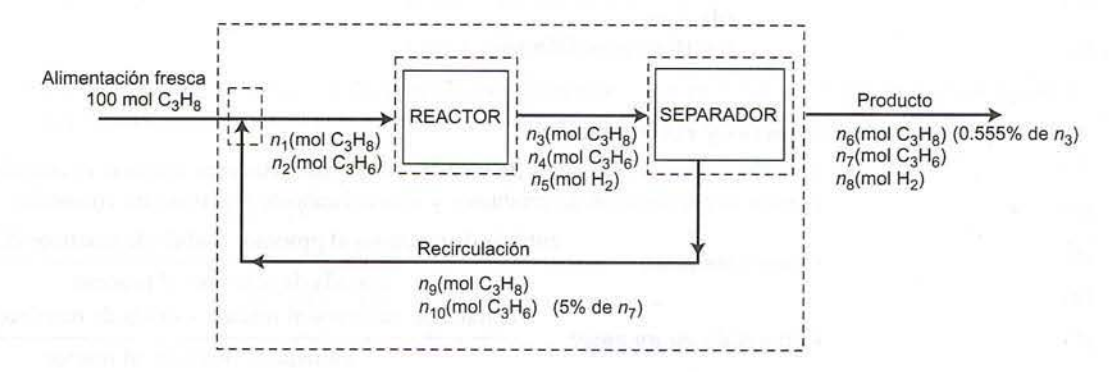
Deshidrogenación del propano

En un reactor se deshidrogena propano para dar propileno:

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$$

El proceso se va a diseñar para una conversión total de 95% del propano. Los productos de reacción se separan en dos corrientes: la primera, que contiene H_2, C_3H_6, y 0.555% del propano que sale del reactor, se considera como producto; la segunda corriente, que contiene el balance del propano sin reaccionar y 5% del propileno de la primera corriente, se recircula al reactor. Calcule la composición del producto, la relación (moles recirculados)/(moles de alimentación fresca), y la conversión en un paso.

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de alimentación fresca***



En términos de las variables marcadas, las cantidades a calcular son las fracciones molares de los componentes de la corriente de producto $[n_6/(n_6 + n_7 + n_8)]$,..., la relación de recirculación $[(n_9 + n_{10})/100$ mol$]$, y la conversión en un paso $[100\% \times (n_1 - n_3)/n_1]$. Por consiguiente, es necesario calcular n_1, n_3 y de n_6 a n_{10}. Como siempre, comenzamos con el análisis de grados de libertad para determinar si el problema está bien especificado (es decir, si es posible resolverlo).

Análisis de grados de libertad

Al analizar subsistemas en los cuales ocurren reacciones (el sistema total y el reactor), se contarán los balances atómicos; en los subsistemas no reactivos (el punto de mezcla de la recirculación y la unidad de separación) contaremos los balances de especies moleculares.

- ***Sistema total*** (el cuadro más grande en líneas punteadas del diagrama de flujo). Tres variables desconocidas (n_6, n_7, n_8) − 2 balances atómicos independientes (C y H) − 1 relación adicional (95% de conversión total de propano) $\Longrightarrow$ 0 grados de libertad. Por tanto, podremos determinar n_6, n_7 y n_8 analizando el sistema total. De momento consideraremos que estas tres variables son conocidas.
- ***Punto de mezcla de la recirculación con la alimentación fresca.*** Cuatro variables desconocidas (n_9, n_{10}, n_1, n_2) − 2 balances (C_3H_8, C_3H_6) $\Longrightarrow$ 2 grados de libertad. Como no tenemos suficientes ecuaciones para despejar las incógnitas asociadas a este subsistema, analizaremos al siguiente.
- ***Reactor.*** Cinco variables desconocidas (n_1 a n_5) − 2 balances atómicos (C y H) $\Longrightarrow$ 3 grados de libertad. Esto no ayuda; por consiguiente, consideraremos la unidad restante.
- ***Separador.*** Cinco variables desconocidas (n_3, n_4, n_5, n_9, n_{10}) (n_6 a n_8 se conocen por el análisis del sistema total) − 3 balances (C_3H_8, C_3H_6, H_2) − 2 relaciones adicionales ($n_6 = 0.00555n_3$, $n_{10} = 0.05n_7$) $\Longrightarrow$ 0 grados de libertad.

En consecuencia, podemos determinar las cinco variables dadas que se asocian con el separador y luego volver para analizar ya sea el punto de mezcla o el reactor; en cualquier caso, es posible escribir dos balances atómicos para despejar las dos incógnitas restantes (n_1 y n_2), completando así la solución. (De hecho, el enunciado no solicita todas las variables del sistema, de modo que no es necesario realizar un análisis completo.) A continuación se incluyen los cálculos, comenzando por el análisis del sistema total.

Conversión total de 95% del propano ($\Longrightarrow$ 5% sin convertir)

$$\boxed{n_6 = 0.05(100 \text{ mol}) = 5 \text{ mol } C_3H_8}$$

Quedan dos balances atómicos del sistema total por escribir. El balance de H incluye las dos incógnitas restantes (n_7 y n_8), pero el balance de C sólo incluye a n_7; por consiguiente, comenzaremos por este último.

Balance general de C

$$(100 \text{ mol } C_3H_8)(3 \text{ mol C/mol } C_3H_8) = [n_6(\text{mol } C_3H_8)](3 \text{ mol C/mol } C_3H_8) + [n_7(\text{mol } C_3H_6)](3 \text{ mol C/mol } C_3H_6)$$

$$\xrightarrow{n_6 = 5 \text{ mol}} \boxed{n_7 = 95 \text{ mol } C_3H_6}$$

Balance general de H (escribir las unidades)

$$(100)(8) = n_6(8) + n_7(6) + n_8(2) \xrightarrow{n_6 = 5 \text{ mol},\ n_7 = 95 \text{ mol}} \boxed{n_8 = 95 \text{ mol } H_2}$$

Por tanto, el producto contiene

$$\begin{array}{l} 5 \text{ mol } C_3H_8 \\ 95 \text{ mol } C_3H_6 \\ 95 \text{ mol } H_2 \end{array} \Rightarrow \boxed{\begin{array}{l} 2.6 \text{ mol\% } C_3H_8 \\ 48.7 \text{ mol\% } C_3H_6 \\ 48.7 \text{ mol\% } H_2 \end{array}}$$

Relaciones dadas entre las variables del separador

$$n_6 = 0.00555 n_3 \xrightarrow{n_6 = 5 \text{ mol}} \boxed{n_3 = 900 \text{ mol } C_3H_8}$$

$$n_{10} = 0.0500 n_7 \xrightarrow{n_7 = 95 \text{ mol}} \boxed{n_{10} = 4.75 \text{ mol } C_3H_6}$$

Balance de propano en torno a la unidad de separación

$$n_3 = n_6 + n_9 \xrightarrow{n_3 = 900 \text{ mol},\ n_6 = 5 \text{ mol}} \boxed{n_9 = 895 \text{ mol } C_3H_8}$$

Podríamos seguir escribiendo balances en torno a la unidad de separación para determinar los valores de n_4 y n_5, pero no es necesario, pues el enunciado del problema no lo solicita. El único valor por determinar es n_1, el cual puede calcularse mediante un balance de propano en torno al punto de mezcla.

Balance de propano en torno al punto de mezcla

$$100 \text{ mol} + n_9 = n_1 \xrightarrow{n_9 = 895 \text{ mol}} \boxed{n_1 = 995 \text{ mol } C_3H_8}$$

Ahora se cuenta con todas las variables necesarias. Las cantidades deseadas son

$$\textit{Proporción de recirculación} = \frac{(n_9 + n_{10}) \text{ mol recirculado}}{100 \text{ mol alimentación fresca}} \xrightarrow{n_9 = 895 \text{ mol},\ n_{10} = 4.75 \text{ mol}} \boxed{9.00 \ \frac{\text{moles recirculados}}{\text{mol de alimentación fresca}}}$$

$$\textit{Conversión en un paso} = \frac{n_1 - n_3}{n_1} \times 100\% \xrightarrow{n_1 = 995 \text{ mol},\ n_3 = 900 \text{ mol}} \boxed{9.6\%}$$

Considere lo que ocurre en el proceso que se acaba de analizar. Sólo cerca de 10% del propano que entra al *reactor* se transforma en propileno en un paso; sin embargo, más de 99% del propano no consumido en el efluente del reactor se recupera en la unidad de separación y se recircula al reactor, donde tiene otra oportunidad de reaccionar. El resultado neto es que 95% del propano que entra al *proceso* se transforma y 5% sale junto con el producto final.

En general, se logran altas conversiones totales de dos maneras: (a) diseñando el reactor para dar una conversión alta en un paso, o (b) diseñando el reactor para dar una conversión baja en un paso (p. ej., 10% como en el ejemplo anterior), y colocando después de éste una unidad de separación para recuperar y recircular el reactivo sin consumir. Si se sigue el segundo método, el reactor debe manejar un cau-

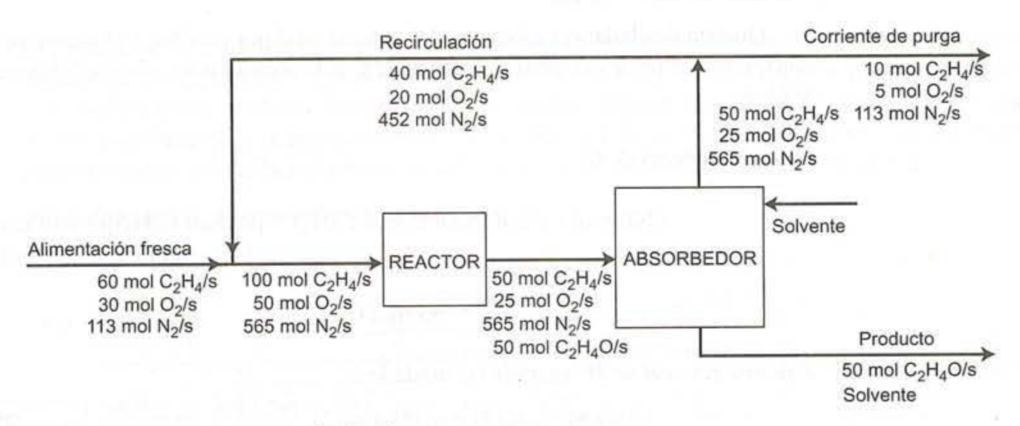


Figura 4.7-2 Proceso con recirculación y purga.

dal mayor, pero se requiere un volumen de reacción *mucho* más grande para alcanzar una conversión de 95% que para obtener una de 10% en un paso. En consecuencia, la conversión menor en un paso conduce a una disminución en el costo del reactor. Por otra parte, quizá el ahorro se contrarreste con el costo de la unidad de proceso de separación y la bomba, la tubería y las conexiones en la línea de recirculación. El diseño final debe basarse en un análisis económico detallado de las alternativas.

4.7g Purga

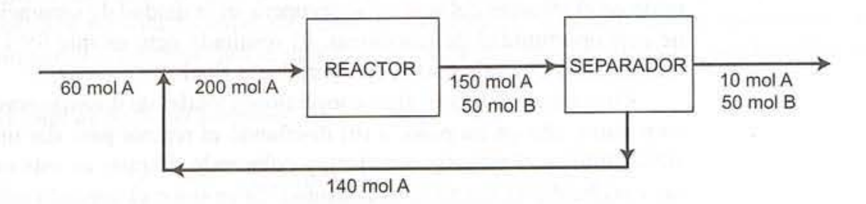
En los procesos que incluyen la recirculación puede surgir un problema. Suponga que un material que entra con la alimentación fresca o se produce en una reacción, permanece en su totalidad en una corriente de recirculación en vez de salir a través de un producto del proceso. Si no se hiciera nada respecto a esta situación, la sustancia entraría de manera continua al proceso y no tendría forma de salir y, por consiguiente, se acumularía en forma constante, haciendo imposible alcanzar el estado estacionario. Para evitar esta acumulación, debe retirarse una porción de la corriente de recirculación como **corriente de purga** para liberar al proceso de la sustancia en cuestión.

Este caso se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 4.7-2 para la producción de óxido de etileno a partir de etileno. La reacción es $2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O$. La alimentación fresca al proceso es una mezcla de etileno y aire. El efluente del reactor pasa a un absorbedor y entra en contacto con un solvente líquido. El solvente absorbe todo el óxido de etileno. La corriente de gas que sale del absorbedor, la cual contiene nitrógeno, etileno sin reaccionar y oxígeno, se recircula al reactor.

Si no hubiera nitrógeno (ni cualquier otra sustancia inerte e insoluble) en la alimentación, no sería necesaria la corriente de purga. La recirculación contendría sólo etileno y oxígeno; la alimentación fresca contendría la cantidad justa de estas sustancias para compensar la cantidad perdida en la reacción, y el sistema estaría en estado estacionario. Sin embargo, está el nitrógeno, el cual entra al sistema a razón de 113 mol/s y sale de él a la misma velocidad en la corriente de purga. Si no se purgara el sistema, se acumularía nitrógeno en esta proporción hasta que ocurriera algo —quizá desagradable— que detuviera el proceso.

En los cálculos de balance de materia para sistemas que incluyan recirculación y purga se siguen los procedimientos señalados en las secciones previas. Al marcar el diagrama de flujo, observe que las corrientes de purga y recirculación, antes y después de realizar la purga, tengan la misma composición.

AUTOEVALUACIÓN Se lleva a cabo una reacción con estequiometría $A \rightarrow B$, con el siguiente diagrama de flujo:



1. ¿Cuál es la conversión total de A en este proceso? ¿Cuál es la conversión en un paso?
2. La unidad de separación, la bomba de recirculación y la tubería son caras. ¿Por qué no eliminarlas y vender el efluente tal cual sale del reactor? Por otra parte, ¿por qué no conservar el separador y descartar la corriente inferior en vez de recircularla?
3. Suponga que la alimentación fresca contiene trazas del material inerte C (p. ej., 0.1%), y todo C permanece en la corriente que sale de la parte inferior de la unidad de separación (y, por tanto, se recircula). ¿Por qué tendría que detenerse el proceso con el tiempo? ¿Qué sería necesario hacer para que siguiera funcionando?
4. ¿Por qué no se diseña el reactor para producir 10 mol A y 50 mol B a partir de 60 mol A en un solo paso, eliminando así la necesidad de la separación y la recirculación?

EJEMPLO 4.7-3 ***Recirculación y purga en la síntesis de metanol***

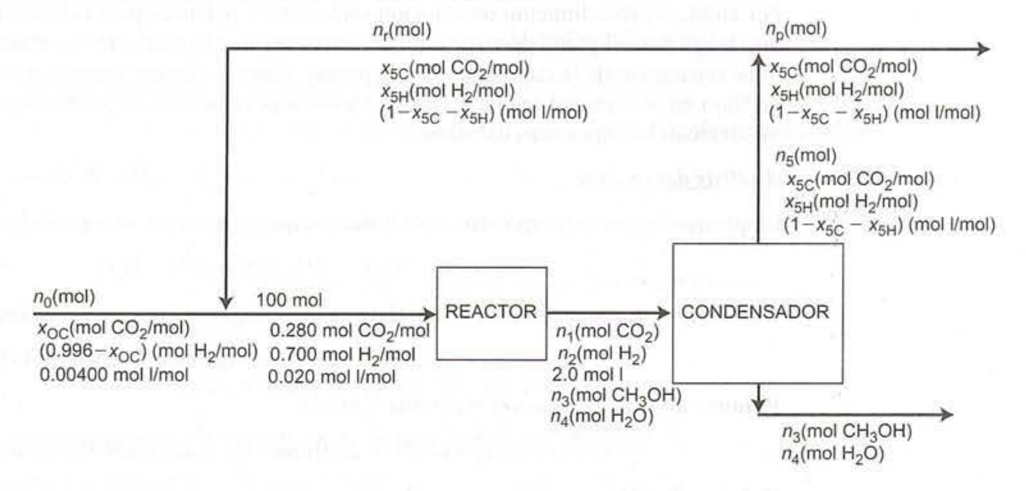
El metanol se produce haciendo reaccionar dióxido de carbono con hidrógeno:

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

La alimentación fresca al proceso contiene hidrógeno, dióxido de carbono y 0.400 mol% de sustancias inertes (I). El efluente del reactor pasa a un condensador, donde se retiran todo el metanol y el agua que se formaron y ningún reactivo ni sustancia inerte. Estos últimos se recirculan al reactor. Para evitar la acumulación de sustancias inertes en el sistema, se retira una corriente de purga de la recirculación.

La alimentación al reactor (no la alimentación fresca al proceso) contiene 28.0 mol% de CO_2, 70.0 mol% de H_2 y 2.00 mol% de sustancias inertes. La conversión del hidrógeno en un paso es de 60.0%. Calcule las velocidades de flujo molar y las composiciones molares de la alimentación fresca, la alimentación total al reactor, las corrientes de recirculación y de purga para una velocidad de producción de metanol de 155 kmol CH_3OH/h.

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de alimentación combinada al reactor***



Como regla general, es conveniente usar la corriente de alimentación combinada al reactor como base de cálculo en problemas con recirculación cuando se conoce la composición de dicha corriente. Por consiguiente, de momento pasaremos por alto la velocidad de producción de metanol que se especifica, balancearemos el diagrama de flujo para la base supuesta y después ajustaremos la escala del proceso en la medida necesaria. En términos de las variables marcadas, el enunciado del problema se resolverá determinando n_0, x_{0C}, n_3, x_{5C}, x_{5H}, n_p y n_r para la base supuesta, después se ajustará a escala aumentada de n_0, 100 mol (alimentación al reactor), n_p y n_r por el factor (155 kmol CH_3OH/h)/n_3.

Análisis de grados de libertad

En el siguiente análisis contaremos los balances de especies moleculares para todos los sistemas. (También se podrían usar los balances de especies atómicas o el grado de avance de la reacción.) Observe que la reacción ocurre dentro del sistema total y el subsistema del reactor, y por tanto debe incluirse en los análisis de grados de libertad para ambos sistemas.

- ***Sistema total.*** Siete incógnitas (n_0, x_{0C}, n_3, n_4, n_p, x_{5C}, x_{5H}) + 1 reacción – 5 balances independientes (CO_2, H_2, I, CH_3OH, H_2O) ⟹ 3 grados de libertad. Como no tenemos suficientes ecuaciones para despejar todas las incógnitas del sistema total, examinaremos los subsistemas para ver si hay alguno que tenga cero grados de libertad.
- ***Punto de mezcla de la recirculación y la alimentación fresca.*** 5 incógnitas (n_0, x_{0C}, n_r, x_{5C}, x_{5H}) − 3 balances independientes (CO_2, H_2, I) ⟹ 2 grados de libertad.
- ***Reactor.*** 4 incógnitas (n_1, n_2, n_3, n_4) + 1 reacción – 4 balances independientes (CO_2, H_2, CH_3OH, H_2O) −1 conversión en un paso ⟹ 0 grados de libertad. En consecuencia, es posible determinar n_1, n_2, n_3 y n_4 y proceder partir de aquí.

  Observe que sólo se restaron cuatro balances y no uno por cada una de las cinco especies. El motivo es que, al marcar la corriente de salida de I como 2.0 mol, usamos de manera implícita el balance en I (*entrada* = *salida*) y, por consiguiente, ya no podemos contarlo en el análisis de grados de libertad. Utilizaremos el mismo razonamiento para el análisis del condensador.
- ***Condensador.*** 3 incógnitas (n_5, x_{5C}, x_{5H}) – 3 balances independientes (CO_2, H_2, I) ⟹ 0 grados de libertad. Ahora podemos suponer que se conocen n_5, x_{5C} y x_{5H}.

  En este análisis supusimos que se conocían n_1, n_2, n_3, y n_4 por el análisis del reactor, y como usamos los balances de metanol y agua al marcar la corriente de producto de la parte inferior, sólo contamos tres balances disponibles en el análisis de grados de libertad.
- ***Punto de separación de la recirculación y la purga.*** 2 incógnitas (n_r, n_p) −1 balance independiente ⟹ 1 grado de libertad. Como las fracciones molares componentes marcadas son las mismas en las tres corrientes de este subsistema, los balances de las tres especies se reducen a la misma ecuación (compruébelo).
- ***Punto de mezcla de la alimentación fresca y la recirculación*** (repaso)**.** 3 incógnitas (n_0, x_{0C}, n_r) −3 balances independientes ⟹ 0 grados de libertad. Ahora podemos determinar (n_0, x_{0C}, y n_r)
- ***Punto de separación de la recirculación y la purga*** (repaso)**.** 1 incógnita (n_p) −1 balance independiente ⟹ 0 grados de libertad. Ahora se puede calcular la última variable desconocida.

Por tanto, el procedimiento de solución será escribir balances para el reactor, después para el condensador, luego para el punto de mezcla de la recirculación y la alimentación fresca y, por último, para el punto de separación de la recirculación y la purga. Ahora es posible ajustar en escala aumentada el diagrama de flujo en la cantidad requerida para obtener una velocidad de producción de metanol de 155 kmol/h. Se efectúan los siguientes cálculos:

Análisis del reactor

Emplearemos balances moleculares. Recuerde que la reacción estequiométrica es

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

Conversión en un paso de 60% del H_2: (⟹ 40% no se convierte y emerge en la salida del reactor)

$$n_2 = 0.40(70.0 \text{ mol } H_2 \text{ alimentado}) = 28.0 \text{ mol } H_2$$

Balance de H_2: consumo = entrada – salida

$$\text{Cons}_{H_2} = (70.0 - 28.0) \text{ mol } H_2 = 42.0 \text{ mol } H_2 \text{ consumidos}$$

Balance de CO_2: salidas = entradas – consumo

$$n_1 = 28.0 \text{ mol } CO_2 - \frac{42.0 \text{ mol } H_2 \text{ consumido}}{} \left| \frac{1 \text{ mol } CO_2 \text{ consumido}}{3 \text{ mol } H_2 \text{ consumido}} \right. = 14.0 \text{ mol } CO_2$$

Balance de CH_3OH: salida = generación

$$n_3 = \frac{42.0 \text{ mol } H_2 \text{ consumido}}{} \left| \frac{1 \text{ mol } CH_3 \text{ OH generado}}{3 \text{ mol } H_2 \text{ consumido}} \right. = 14.0 \text{ mol } CH_3OH$$

Balance de H_2O: salida = generación

$$n_4 = \frac{42.0 \text{ mol } H_2 \text{ consumido}}{} \left| \frac{1 \text{ mol } H_2O \text{ generado}}{3 \text{ mol } H_2 \text{ consumido}} \right. = 14.0 \text{ mol } H_2O$$

Análisis del condensador

Balance molar total: entrada = salida

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + 2.0 \text{ mol} = n_3 + n_4 + n_5$$
$$\Downarrow n_2 = 28.0 \text{ mol}, n_1 = n_3 = n_4 = 14.0 \text{ mol}$$
$$n_5 = 44.0 \text{ mol}$$

Balance de CO_2: entrada = salida

$$n_1 = n_5 x_{5C}$$
$$\Downarrow n_1 = 14.0 \text{ mol}, n_5 = 44.0 \text{ mol}$$
$$x_{5C} = 0.3182 \text{ mol } CO_2/\text{mol}$$

Balance de H_2: entrada = salida

$$n_2 = n_5 x_{5H}$$
$$\Downarrow n_2 = 28.0 \text{ mol}, n_5 = 44.0 \text{ mol}$$
$$x_{5H} = 0.6364 \text{ mol } CO_2/\text{mol}$$
$$\Downarrow$$
$$x_I = 1 - x_{5C} - x_{5H} = 0.04545 \text{ mol I/mol}$$

Análisis del punto de mezcla de la alimentación fresca y la recirculación

Balance molar total: entrada = salida

$$n_0 + n_r = 100 \text{ mol}$$

Balance de I: entrada = salida

$$n_0(0.00400) + n_r(0.04545) = 2.0 \text{ mol I}$$

Resolviendo estas dos ecuaciones de manera simultánea se obtiene

$$n_0 = 61.4 \text{ mol de alimentación fresca}, n_r = 38.6 \text{ moles recirculados}$$

Balance de CO_2: entrada = salida

$$n_0 x_{0C} + n_r x_{5C} = 28.0 \text{ mol } CO_2$$
$$\Downarrow n_0 = 61.4 \text{ mol}, n_r = 38.6 \text{ mol}, x_{5C} = 0.3182 \text{ mol } CO_2/\text{mol}$$
$$x_{0C} = 0.256 \text{ mol } CO_2/\text{mol}$$
$$\Downarrow$$
$$x_{0H} = (1 - x_{0C} - x_{0I}) = 0.740 \text{ mol } H_2/\text{mol}$$

Análisis del punto de separación de la recirculación y la purga

Balance molar total: entrada = salida

$$n_5 = n_r + n_p$$
$$\Downarrow n_5 = 44.0 \text{ mol}, n_r = 38.6 \text{ mol}$$
$$n_p = 5.4 \text{ moles purgados}$$

Ajuste de la escala del diagrama de flujo

Para la base supuesta de 100 mol de alimentación al reactor, la velocidad de producción de metanol es $n_3 = 14.0$ mol CH_3OH. Para ajustar la escala del proceso con el fin de obtener una velocidad de producción de metanol de 155 kmol CH_3OH/h, se multiplica cada velocidad de flujo molar total y de los componentes por el factor

$$\left(\frac{155 \text{ kmol } CH_3OH/\text{h}}{14.0 \text{ mol } CH_3OH}\right) = \frac{11.1 \text{ kmol/h}}{\text{mol}}$$

Las fracciones molares no se modifican al cambiar la escala. A continuación se incluyen los resultados.

Variable	Valor de base	Valor a escala
Alimentación fresca	61.4 mol	681 kmol/h
	25.6 mol% CO_2	25.6 mol% CO_2
	74.0 mol% H_2	74.0 mol% H_2
	0.400 mol% I	0.400 mol% I
Alimentación al reactor	100 mol	1110 kmol/h
	28.0 mol% CO_2	28.0 mol% CO_2
	70.0 mol% H_2	70.0 mol% H_2
	2.0 mol% I	2.0 mol% I
Recirculación	38.6 mol	428 kmol/h
	31.8 mol% CO_2	31.8 mol% CO_2
	63.6 mol% H_2	63.6 mol% H_2
	4.6 mol% I	4.6 mol% I
Purga	5.4 mol	59.9 kmol/h
	31.8 mol% CO_2	31.8 mol% CO_2
	63.6 mol% H_2	63.6 mol% H_2
	4.6 mol% I	4.6 mol % I

4.8 REACCIONES DE COMBUSTIÓN

La **combustión** —la reacción rápida de un combustible con el oxígeno— es, quizá, más importante que cualquier otra reacción química industrial, a pesar de que los productos de combustión (CO_2, H_2O y posiblemente CO y SO_2) valen mucho menos que los combustibles que se queman para obtenerlos. La importancia de estas reacciones reside en la tremenda cantidad de energía que liberan —la cual se usa para hervir agua con el fin de producir vapor, que, a su vez, se usa para impulsar las turbinas que generan la mayor parte de la energía eléctrica en el mundo.

La tarea de diseñar equipo para generar electricidad recae en los ingenieros mecánicos, pero el análisis de las reacciones de combustión y de los reactores, y el abatimiento y control de la contaminación ambiental causada por los productos de combustión como CO, CO_2 y SO_2, son problemas en los que participan de manera activa los ingenieros químicos. Por ejemplo, el capítulo 14 presenta un caso de estudio sobre la generación de electricidad de la combustión del carbón y la eliminación del SO_2 (un contaminante) de los productos de combustión.

En las siguientes secciones presentamos la terminología de uso común en el análisis de los reactores de combustión y se discuten los cálculos de balance de materia para tales reactores. El capítulo 9 incluye métodos para determinar la energía que puede obtenerse de las reacciones de combustión.

4.8a Química de la combustión

La mayor parte del combustible que se emplea en los hornos de combustión de las plantas de energía es carbón (el cual contiene carbono, algo de hidrógeno y azufre, y varios materiales incombustibles), aceite combustible (sobre todo hidrocarburos de alto peso molecular y un poco de azufre), combustible gaseoso (como el *gas natural*, cuyo componente principal es el metano), o *gas licuado de petróleo*, que por lo general es propano y/o butano.

Al quemar un combustible, el carbono del mismo reacciona para formar CO_2 o CO, el hidrógeno forma H_2O, y el azufre genera SO_2. A temperaturas mayores de aproximadamente 1800°C, parte del hidrógeno de la atmósfera reacciona para formar ácido nítrico (NO). La reacción de combustión que forma CO a partir de un hidrocarburo se denomina **combustión parcial** o **combustión incompleta** del hidrocarburo.

Ejemplos:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Combustión completa del carbono
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	Combustión completa del propano
$C_3H_8 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O$	Combustión parcial del propano
$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$	Combustión completa del disulfuro de carbono

El *Manual de Perry del Ingeniero Químico* proporciona una discusión completa sobre los combustibles y la combustión.[6]

Por motivos económicos obvios, el aire se emplea como fuente de oxígeno en la mayoría de los reactores de combustión. El aire seco tiene la siguiente composición molar promedio:

N_2	78.03%	Peso molecular promedio = 29.0
O_2	20.99%	
Ar	0.94%	
CO_2	0.03%	
H_2, He, Ne, Kr, Xe	0.01%	
	100.00%	

En la mayoría de los cálculos de combustión es aceptable simplificar esta composición a 79% N_2, 21% $O_2 \Longrightarrow$ 79 mol N_2/21 mol O_2 = 3.76 mol N_2/mol O_2.

El término **composición en base húmeda** se emplea con frecuencia para denotar las fracciones molares componentes de un gas que contiene agua, y **composición en base seca** indica las fracciones molares de los componentes del mismo gas sin el agua. Por ejemplo, si un gas contiene 33.3 mol% de CO_2, 33.3% de N_2 y 33.3% de H_2O (en base húmeda), contiene 50% de CO_2 y 50% de N_2 en base seca.

El gas que se produce y sale del horno de la combustión se llama **gas de combustión**. Cuando se mide la velocidad de flujo de un gas en una chimenea, se trata de la velocidad total de flujo del gas incluyendo agua; por otra parte, las técnicas comunes para analizar los gases de combustión nos dan las composiciones en base seca. En consecuencia, es necesario que sea capaz de transformar una composición en base seca a la composición correspondiente en base húmeda, antes de escribir los balances de materia del reactor de combustión. El procedimiento para convertir una composición de una base a otra es similar al que se utiliza en el capítulo 3 para transformar fracciones másicas en molares y viceversa: se supone que hay una cantidad dada del gas de combustión (p. ej., 100 mol de gas húmedo si se conoce la composición en base húmeda o 100 mol de gas seco si se conoce en base seca), se calcula la cantidad de cada componente en el gas, y se usa esta información para calcular las fracciones molares en la base deseada.

EJEMPLO 4.8-1 ***Composición en base húmeda y base seca***

1. *Base húmeda* $\Longrightarrow$ *base seca.*

Un gas de combustión contiene 60.0 mol% de N_2, 15.0% de CO_2, 10.0% de O_2, y el balance de H_2O. Calcule la composición molar del gas en base seca.

[6] R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York, pp. 27-3 a 27-51.

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de gas húmedo***

$$\begin{array}{l} 60.0 \text{ mol } N_2 \\ 15.0 \text{ mol } CO_2 \\ \underline{10.0 \text{ mol } O_2} \\ 85.0 \text{ mol gas seco} \end{array}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{60.0}{85.0} = 0.706 \frac{\text{mol } N_2}{\text{mol gas seco}}$$

$$\frac{15.0}{85.0} = 0.176 \frac{\text{mol } CO_2}{\text{mol gas seco}}$$

$$\frac{10.0}{85.0} = 0.118 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol gas seco}}$$

2. ***Base seca ⇒ Base húmeda.***

El **análisis de Orsat** (técnica para analizar los gases de combustión) da la siguiente composición en base seca:

N_2	65%
CO_2	14%
CO	11%
O_2	10%

La determinación de humedad indica que la fracción molar de H_2O en el gas de combustión es 0.0700. Calcule la composición del gas de combustión en base húmeda.

SOLUCIÓN ***Base: 100 lb-mol de gas seco***

$$0.0700 \frac{\text{lb-mol } H_2O}{\text{lb-mol gas húmedo}} \Leftrightarrow 0.930 \frac{\text{lb-mol gas seco}}{\text{lb-mol gas húmedo}}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{0.0700 \text{ lb-mol } H_2O/\text{lb-mol gas húmedo}}{0.930 \text{ lb-mol gas seco/lb-mol gas húmedo}} = 0.0753 \frac{\text{lb-mol } H_2O}{\text{lb-mol gas seco}}$$

Por tanto, el gas en la base supuesta contiene

$$\frac{100 \text{ lb-mol gas seco}}{} \left| \frac{0.0753 \text{ lb-mol } H_2O}{\text{lb-mol gas seco}} \right. = 7.53 \text{ lb-mol } H_2O$$

$$\frac{100 \text{ lb-mol gas seco}}{} \left| \frac{0.650 \text{ lb-mol } N_2}{\text{lb-mol gas seco}} \right. = 65.0 \text{ lb-mol } N_2$$

$$\begin{array}{lcl} (100)(0.140) \text{ lb-mol } CO_2 & = & 14.0 \text{ lb-mol } CO_2 \\ (100)(0.110) \text{ lb-mol CO} & = & 11.0 \text{ lb-mol CO} \\ (100)(0.110) \text{ lb-mol } O_2 & = & \underline{10.0 \text{ lb-mol } O_2} \\ & & 107.5 \text{ lb-mol gas húmedo} \end{array}$$

Ahora es posible calcular con facilidad las fracciones molares de cada componente del gas de combustión:

$$y_{H_2O} = \frac{7.53}{107.5} \frac{\text{lb-mol } H_2O}{\text{lb-mol gas húmedo}} = 0.070 \frac{\text{lb-mol } H_2O}{\text{lb-mol gas húmedo}}, \ldots$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál es la composición molar aproximada del aire? ¿Cuál es la relación molar aproximada de N_2 y O_2 en el aire?
2. Un gas contiene 1 mol de H_2, 1 mol de O_2 y 2 mol de H_2O. ¿Cuál es la composición molar de este gas en base húmeda? ¿Y en base seca?
3. Un gas de combustión contiene 5 mol% de H_2O. Calcule las siguientes proporciones
   (a) kmol de gas de combustión/mol de H_2O.
   (b) kmol de gas de combustión seco/kmol de gas de combustión.
   (c) kmol de H_2O/kmol de gas de combustión seco.

4.8b Aire teórico y aire en exceso

Si dos reactivos participan en una reacción y uno de ellos es bastante más caro que el otro, la práctica común es alimentar el reactivo más barato en exceso con respecto al más caro. Esto tiene el efecto de aumentar la conversión del reactivo caro a expensas del costo del reactivo en exceso y los costos adicionales de bombeo.

El caso extremo de un reactivo no costoso es el aire, el cual es gratuito. En consecuencia, las reacciones de combustión siempre se llevan a cabo con más aire del necesario para aportar oxígeno al combustible en proporción estequiométrica. Los siguientes términos se emplean con frecuencia para describir las cantidades de combustible y aire que se alimentan al reactor.

Oxígeno teórico: los moles (proceso intermitente o por lotes) o la velocidad de flujo molar (proceso continuo) de O_2 requeridos para quemar por completo el combustible que se alimenta al reactor, suponiendo que todo el carbono del combustible se oxide a CO_2 y que todo el hidrógeno se oxide a H_2O.
Aire teórico: la cantidad de aire que contiene el oxígeno teórico.
Aire en exceso: la cantidad por la cual el aire que se alimenta al reactor excede al aire teórico.

Por ciento de aire en exceso:
$$\frac{(\text{moles de aire})_{\text{alimentado}} - (\text{moles de aire})_{\text{teórico}}}{(\text{moles de aire})_{\text{teórico}}} \times 100\% \qquad \textbf{(4.8-1)}$$

Si conoce la velocidad de alimentación de combustible y la o las ecuaciones estequiométricas para la combustión total del mismo, es posible calcular las velocidades de alimentación del aire y el O_2 teórico. Además, si conoce la velocidad real de alimentación del aire, se puede calcular el porcentaje de aire en exceso mediante la ecuación 4.8-1. También es fácil calcular la velocidad de alimentación de aire a partir del aire teórico y un valor dado de porcentaje en exceso: por ejemplo, si se usa un 50% de aire en exceso, entonces,

$$(\text{moles de aire})_{\text{alimentado}} = 1.5\ (\text{moles de aire})_{\text{teórico}}$$

EJEMPLO 4.8-2 ***Aire teórico y aire en exceso***

Se alimentan 100 mol/h de butano (C_4H_{10}) y 5000 mol/h de aire a un reactor de combustión. Calcule el porcentaje de aire en exceso.

SOLUCIÓN Primero, calcule el aire teórico a partir de la velocidad de alimentación de combustible y la ecuación estequiométrica para la combustión completa del butano:

$$C_4H_{10} + \tfrac{13}{2}\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 5\,H_2O$$

$$(\dot{n}_{O_2})_{\text{teórico}} = \frac{100\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{\text{h}} \left| \frac{6.5\ \text{mol}\ O_2\ \ \text{requerido}}{\text{mol}\ C_4H_{10}} \right.$$

$$= 650\ \frac{\text{mol}\ O_2}{\text{h}}$$

$$(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{teórico}} = \frac{650\ \text{mol}\ O_2}{\text{h}} \left| \frac{4.76\ \text{mol aire}}{\text{mol}\ O_2} \right. = 3094\ \frac{\text{mol aire}}{\text{h}}$$

Por tanto,

$$\% \text{ de aire en exceso} = \frac{(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{alimentado}} - (\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{teórico}}}{(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{teórico}}} \times 100\% = \frac{5000 - 3094}{3094} \times 100\% = \boxed{61.6\%}$$

Si en vez de ello le hubiesen *dado* 61.6% de aire en exceso, podría determinar la velocidad de alimentación de aire como

$$(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{alimentado}} = 1.616(\dot{n}_{\text{aire}})_{\text{teórico}} = 1.616(3094 \text{ mol/h}) = 5000 \text{ mol/h}.$$

Con frecuencia surgen dos puntos de confusión al calcular el aire teórico y el aire en exceso, ambos provocados por ignorar las definiciones de estos términos.

1. *El aire teórico necesario para quemar una cantidad dada de combustible no depende de la cantidad real que se quema.* Quizá el combustible no reaccione en su totalidad, y pueda reaccionar para formar tanto CO como CO_2, pero el aire teórico sigue siendo el necesario para reaccionar con todo el combustible para formar únicamente CO_2.
2. *El valor del porcentaje de aire en exceso depende sólo del aire teórico y de la velocidad de alimentación de aire, y no de la cantidad de O_2 que se consume en el reactor ni de que la combustión sea completa o parcial.*

AUTOEVALUACIÓN La combustión de metano se da en las reacciones:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_4 + \tfrac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$$

Se alimentan 100 mol/h de metano al reactor.

1. ¿Cuál es la velocidad teórica de flujo de O_2 si se lleva a cabo una combustión completa en el reactor?
2. ¿Cuál es la velocidad teórica de flujo de O_2 suponiendo que sólo reacciona 70% del metano? (¡Cuidado!)
3. ¿Cuál es la velocidad teórica del flujo de aire?
4. Si se aporta 100% de aire en exceso, ¿cuál será la velocidad de flujo del aire que entra al reactor?
5. Si la velocidad de flujo real de aire es tal que entran 300 mol de O_2/h al reactor, ¿cuál es el porcentaje de aire en exceso?

EJERCICIOS DE CREATIVIDAD

1. Hace años era común que las calderas operaran con 20% en exceso de alimentación de aire o más, mientras que en la actualidad el mejor diseño de las calderas permite usar de 5 a 10% de aire en exceso. Cite todas las posibles consecuencias negativas de que la relación de alimentación aire-combustible sea (a) demasiado baja y (b) demasiado alta.
2. Los costos del petróleo y el gas natural han aumentado en forma dramática desde el inicio de la década de 1970, y se duda que su disponibilidad se mantenga a largo plazo. Mencione todas las fuentes alternativas de energía que se le ocurran. Sea lo más creativo que pueda. Después, diga los posibles inconvenientes de cada una.

4.8c Balances de materia en reactores de combustión

El procedimiento para escribir y resolver balances de materia para un reactor de combustión es el mismo que para cualquier otro sistema reactivo. Sin embargo, conviene tener presentes estos puntos:

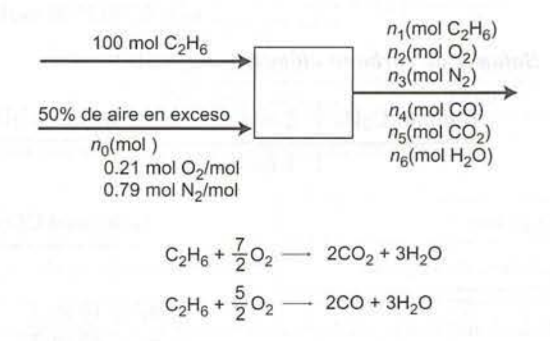
1. Al dibujar y marcar el diagrama de flujo, asegúrese de que la corriente de salida (el gas de combustión) incluya (a) los combustibles sin reaccionar, a menos que se indique que todo el combustible se consume, (b) el oxígeno sin reaccionar, (c) agua y dióxido de carbono, además de monóxido de carbono si el enunciado del problema indica que está presente, y (d) el nitrógeno, si el combustible se quema con aire y no con oxígeno puro.

2. Para calcular la velocidad de alimentación de oxígeno a partir de un porcentaje en exceso específico de oxígeno o un porcentaje en exceso de aire (ambos porcentajes tienen el mismo valor, así que no importa cuál se emplee), calcule primero el O_2 teórico a partir de la velocidad de alimentación de combustible y la estequiometría de la reacción para la combustión completa y después calcule la velocidad de alimentación de oxígeno multiplicando el oxígeno teórico por (1 + la fracción en exceso de oxígeno).
3. Si sólo se realiza una reacción, los tres métodos de balanceo (balances de especies moleculares, balances de especies atómicas y grado de avance de la reacción) resultan igualmente convenientes. No obstante, cuando se realizan diversas reacciones al mismo tiempo —por ejemplo, quemar un combustible para formar CO y CO_2— por lo general los balances de especies atómicas resultan más convenientes.

EJEMPLO 4.8-3 ***Combustión de etano***

Se quema etano con 50% de aire en exceso. El porcentaje de conversión del etano es 90%; del etano que se quema, 25% reacciona para formar CO y el balance reacciona para formar CO_2. Calcule la composición molar de los gases de combustión en base seca y la relación molar de agua con respecto al gas de combustión seco.

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de alimentación de C_2H_6***



$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

$$C_2H_6 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2CO + 3H_2O$$

Notas

1. Como se desconocen las fracciones molares de la corriente de producto, los cálculos posteriores se facilitan si se marcan las cantidades de los componentes individuales en vez de una cantidad total y las fracciones molares.
2. Se considera que la composición aproximada del aire es 21 mol% de O_2 y 79 mol% de N_2.
3. Si el etano reaccionara en su totalidad, se omitiría n_1. Como se aporta exceso de aire, el O_2 *debe* aparecer en la corriente de producto.
4. Para efectuar cálculos de balance de materia en procesos de combustión es razonable suponer que el nitrógeno es inerte —es decir, despreciar las trazas de NO, NO_2 y N_2O_4 (llamadas en conjunto NO_x) que podrían formarse en el quemador—. Por otra parte, en los estudios de impacto ambiental el NO_x no puede despreciarse de manera automática, pues aunque las trazas de óxidos de nitrógeno tengan poco impacto en el balance de nitrógeno, pueden presentar un efecto contaminante serio si se liberan a la atmósfera.

Análisis de grados de libertad

7 incógnitas ($n_0, n_1, \ldots, n_6$)
− 3 balances atómicos (C, H, O)
− 1 balance de N_2
− 1 especificación de aire en exceso (que relaciona n_0 con la cantidad de combustible alimentado)
− 1 especificación de conversión de etano
− 1 especificación de la relación CO/CO_2
= 0 grados de libertad

50% de aire en exceso

$$(n_{O_2})_{\text{teórico}} = \frac{100 \text{ mol } C_2H_6 \;\big|\; 3.50 \text{ mol } O_2}{\big|\; 1 \text{ mol } C_2H_6} = 350 \text{ mol } O_2$$

$\Downarrow$ 50% aire en exceso

$$0.21n_0 = 1.50(350 \text{ mol } O_2) \Longrightarrow n_0 = 2500 \text{ mol aire alimentado}$$

90% de conversión de etano: ($\Longrightarrow$ 10% sin reaccionar)

$$n_1 = 0.100(100 \text{ mol } C_2H_6 \text{ alimentado}) = \boxed{10.0 \text{ mol } C_2H_6}$$

$$0.900(100 \text{ mol } C_2H_6 \text{ alimentado}) = 90.0 \text{ mol } C_2H_6 \text{ reaccionan}$$

25% de conversión a CO

$$n_4 = \frac{(0.25 \times 90.0) \text{ mol } C_2H_6 \text{ reacción para formar CO} \;\big|\; 2 \text{ mol CO generado}}{\big|\; 1 \text{ mol } C_2H_6 \text{ reaccionan}} = \boxed{45.0 \text{ mol CO}}$$

Balance de nitrógeno: entrada = salida

$$n_3 = 0.79(2500 \text{ mol}) = \boxed{1975 \text{ mol } N_2}$$

Balance de carbono atómico: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6 \;\big|\; 2 \text{ mol C}}{\big|\; 1 \text{ mol } C_2H_6} = \frac{n_1(\text{mol } C_2H_6) \;\big|\; 2 \text{ mol C}}{\big|\; 1 \text{ mol } C_2H_6} + \frac{n_4(\text{mol CO}) \;\big|\; 1 \text{ mol C}}{\big|\; 1 \text{ mol CO}}$$

$$+ \frac{n_5(\text{mol } CO_2) \;\big|\; 1 \text{ mol C}}{\big|\; 1 \text{ mol } CO_2}$$

$\Downarrow$ $n_1 = 10$ mol, $n_4 = 45$ mol

$$\boxed{n_5 = 135 \text{ mol } CO_2}$$

Balance de hidrógeno atómico: entrada = salida

$$\frac{100 \text{ mol } C_2H_6 \;\big|\; 6 \text{ mol H}}{\big|\; 1 \text{ mol } C_2H_6} = \frac{10 \text{ mol } C_2H_6 \;\big|\; 6 \text{ mol H}}{\big|\; 1 \text{ mol } C_2H_6} + \frac{n_6(\text{mol } H_2O) \;\big|\; 2 \text{ mol H}}{\big|\; 1 \text{ mol } H_2O}$$

$\Downarrow$

$$\boxed{n_6 = 270 \text{ mol } H_2O}$$

Balance de oxígeno atómico: entrada = salida

$$\frac{525 \text{ mol } O_2 \;\big|\; 2 \text{ mol O}}{\big|\; 1 \text{ mol } O_2} = \frac{n_2(\text{mol } O_2) \;\big|\; 2 \text{ mol O}}{\big|\; 1 \text{ mol } O_2} + \frac{45 \text{ mol CO} \;\big|\; 1 \text{ mol O}}{\big|\; 1 \text{ mol CO}}$$

$$+ \frac{135 \text{ mol } CO_2 \;\big|\; 2 \text{ mol O}}{\big|\; 1 \text{ mol } CO_2} + \frac{270 \text{ mol } H_2O \;\big|\; 1 \text{ mol O}}{\big|\; 1 \text{ mol } H_2O}$$

$\Downarrow$

$$\boxed{n_2 = 232 \text{ mol } O_2}$$

El análisis de los gases de combustión está completo. Resumiendo:

$$\begin{aligned} n_1 &= 10 \text{ mol } C_2H_6 \\ n_2 &= 232 \text{ mol } O_2 \\ n_3 &= 1974 \text{ mol } N_2 \\ n_4 &= 45 \text{ mol CO} \\ n_5 &= 135 \text{ mol } CO_2 \\ & \overline{2396 \text{ mol gas seco}} \\ +n_6 &= 270 \text{ mol } H_2O \\ & \overline{2666 \text{ mol total}} \end{aligned}$$

Por tanto, la composición de los gases de combustión en base seca es

$$y_1 = \frac{10 \text{ mol } C_2H_6}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.00417 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{mol}}$$

$$y_2 = \frac{232 \text{ mol } O_2}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.0970 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol}}$$

$$y_3 = \frac{1974 \text{ mol } N_2}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.824 \frac{\text{mol } N_2}{\text{mol}}$$

$$y_4 = \frac{45 \text{ mol CO}}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.019 \frac{\text{mol CO}}{\text{mol}}$$

$$y_5 = \frac{135 \text{ mol } CO_2}{2396 \text{ mol gas seco}} = 0.0563 \frac{\text{mol } CO_2}{\text{mol}}$$

y la relación molar de agua respecto al gas de combustión seco es

$$\frac{270 \text{ mol } H_2O}{2396 \text{ mol gas de combustión seco}} = \boxed{0.113 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol gas de combustión seco}}}$$

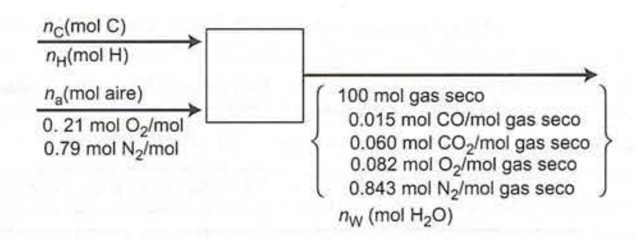
Al quemar un combustible de composición desconocida, quizá pueda deducir algo sobre su composición analizando los productos de combustión y escribiendo y resolviendo los balances de las especies atómicas. El siguiente ejemplo ilustra este procedimiento.

EJEMPLO 4.8-4 ***Combustión de hidrocarburos de composición desconocida***

Un gas de hidrocarburos se quema con aire. La composición en base seca del producto gaseoso es 1.5 mol% de CO, 6.0% de CO_2, 8.2% de O_2 y 84.3% de N_2 y no hay oxígeno atómico en el combustible. Calcule la proporción de hidrógeno respecto al carbono en el gas combustible y especule sobre qué combustible podría ser. Después, calcule el porcentaje en exceso de aire alimentado al reactor.

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de producto gaseoso***

Como la composición molecular del combustible es desconocida, marcamos la composición de sus especies atómicas. También reconocemos que, como el combustible es un hidrocarburo, uno de los productos de combustión debe ser agua.



$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$
$$4H + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Análisis de grados de libertad

4 incógnitas (n_H, n_C, n_a, n_w)
− 3 balances atómicos independientes (C, H, O)
− 1 balance de N_2

= 0 grados de libertad

A continuación se da un procedimiento de solución que no requiere ecuaciones simultáneas.

Balance de N_2 $\quad 0.79n_a = (100)(0.843) \text{ mol } N_2 \Longrightarrow n_a = 106.7 \text{ mol aire}$

Balance C atómico

$$n_C = \frac{100 \text{ mol}}{} \left| \frac{0.015 \text{ mol CO}}{\text{mol}} \right| \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}} + (100)(0.060)(1) \text{ mol C}$$

$$\Longrightarrow n_C = 7.5 \text{ mol C}$$

Balance de O atómico

$$0.21n_a(2) = n_w(1) + 100[\overbrace{(0.015)(1)}^{CO} + \overbrace{(0.060)(2)}^{CO_2} + \overbrace{(0.082)(2)}^{O_2}] \text{ mol O}$$

$$\xrightarrow{n_a = 106.7 \text{ mol}} n_w = 14.9 \text{ mol } H_2O$$

Balance de H atómico

$$n_H = \overbrace{n_w(2)}^{H_2O} \xrightarrow{n_w = 14.9 \text{ mol}} n_H = 29.8 \text{ mol H}$$

Relación C/H en el combustible

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{29.8 \text{ mol H}}{7.5 \text{ mol C}} = \boxed{3.97 \text{ mol H/mol C}}$$

Por tanto, la composición del combustible puede describirse por la fórmula $(CH_{3.97})_N$.

Como sólo hay un hidrocarburo para el cual la proporción entre H y C es cercana a 3.95 —es decir, CH_4—, podemos concluir en este caso que el combustible es metano casi puro, quizá con trazas de otros hidrocarburos. [Si hubiéramos obtenido, digamos, $n_H/n_C \approx 2$, sólo se podría haber marcado el combustible como $(CH_2)_n$, pues con la información dada no habría manera de diferenciar entre C_2H_4, C_3H_6, una mezcla de CH_4 y C_2H_2, etcétera.]

Porcentaje de aire en exceso

Primero es preciso determinar el oxígeno teórico necesario para consumir al carbono e hidrógeno del combustible. Las reacciones pueden escribirse como:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$4H + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
$$\Downarrow$$

$$(n_{O_2})_{\text{teórico}} = \frac{7.5 \text{ mol C}}{} \left| \frac{1 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol C}} \right. + \frac{29.8 \text{ mol H}}{} \left| \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol H}} \right. = 14.95 \text{ mol } O_2$$

$$(n_{O_2})_{\text{alimentado}} = 0.21(106.7 \text{ mol aire}) = 22.4 \text{ mol } O_2$$

$$\% \text{ de aire en exceso} = \frac{(n_{O_2})_{\text{alimentado}} - (n_{O_2})_{\text{teórico}}}{(n_{O_2})_{\text{teórico}}} \times 100\% = \frac{(22.4 - 14.95) \text{ mol } O_2}{14.95 \text{ mol } O_2} \times 100\%$$

$$= \boxed{49.8\% \text{ de aire en exceso}}$$

4.9 ALGUNAS CONSIDERACIONES ADICIONALES SOBRE LOS PROCESOS QUÍMICOS

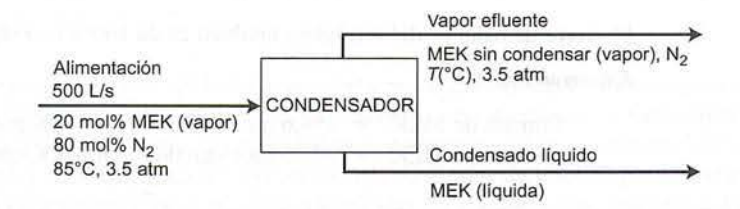
Los métodos presentados en este capítulo y en el resto del libro se aplican de manera universal en la industria de procesos químicos. No obstante, hay varias características de los procesos industriales que rara vez aparecen en los libros de texto. Sabrá de ellas tan pronto comience a trabajar como ingeniero químico, pero sería útil que las conociera de antemano.

- En los libros de texto, los procesos siempre están diseñados para funcionar de una manera determinada. En la práctica, lo inesperado es común, sobre todo en las corridas iniciales de los procesos.
- Las variables de proceso se miden con bastante precisión en los libros de texto, pero en la práctica toda medida presenta cierto grado de error.
- Las gente invisible que realiza los procesos en los libros de texto nunca se equivoca. No obstante, en la realidad los operadores y gerentes de proceso, por ser humanos, suelen cometer errores.
- Los libros de texto siempre incluyen los datos exactos necesarios para determinar aquello que se desea saber, sin importar qué tan complejo sea el problema. En la práctica quizá no cuente con todos los datos requeridos y deba utilizar correlaciones aproximadas y efectuar suposiciones basándose en el sentido común y la experiencia.
- En los libros de texto, el *cierre* de todo balance de materia en estado estacionario [definido como (entrada/salida) × 100%] es 100%. En la práctica, la imprecisión en las mediciones y las suposiciones inexactas pueden ocasionar cierres que difieran —quizá en forma significativa— de 100%. Además, en la práctica no existe un verdadero estado estacionario: los valores de las variables *siempre* fluctúan o se desplazan en cierto grado.
- Los problemas de los libros de texto por lo general sólo tienen una respuesta correcta, y su trabajo es seguir los procedimientos prescritos para encontrarla. En la práctica puede tener dificultades hasta para definir el problema real y, una vez definido éste, casi siempre es posible encontrar diversas soluciones, cada una con ventajas y desventajas. La toma de decisiones incluye realizar consideraciones sobre capacidad tecnológica, utilidades a corto y a largo plazos, seguridad, protección ambiental y ética. Los libros de texto proporcionan poca ayuda para resolver este tipo de problemas.

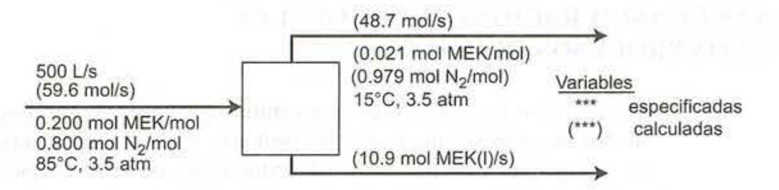
Como nuestro objetivo en este texto es ayudarle a desarrollar su capacidad para aplicar ciertos métodos básicos para el análisis de procesos químicos, con toda intención omitimos la mayoría de las complicaciones que pueden hacer que los procesos industriales sean tan difíciles de manejar. Una vez que domine los fundamentos, puede comenzar a aprender cómo realizar ajustes para enfrentar las complicaciones.

EJEMPLO 4.9-1 ***Balances de materia en el diseño y operación de procesos***

Se desea recuperar metil etil cetona (MEK) de una mezcla gaseosa que contiene 20.0 mol% de MEK y 80.0 mol% de N_2 a 85°C y 3.5 atm. En el diseño de proceso propuesto, se alimenta una corriente de esta mezcla a un condensador a velocidad de 500 L/s y se enfría a presión constante, provocando que la mayor parte de la MEK se condense.

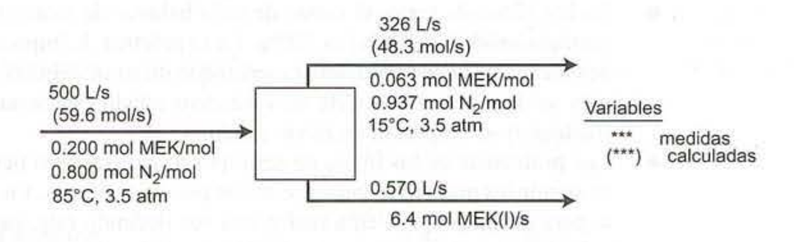


El ingeniero de diseño (a) transforma la velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación a velocidad de flujo molar aplicando la *ecuación de estado de los gases ideales*, la cual es una relación aproximada entre presión, temperatura y velocidades de flujo volumétrico y de flujo molar del gas (capítulo 5); (b) especifica una temperatura de 15°C en el condensador; (c) calcula la fracción molar de MEK en el vapor producido aplicando la *ley de Raoult* —una relación aproximada entre las composiciones de las fases líquida y de vapor que se encuentran en equilibrio entre sí a determinadas temperatura y presión (capítulo 6)—; y (d) calcula las velocidades de flujo molar de los productos de vapor y líquido de los balances de nitrógeno y MEK (entrada = salida). Los resultados son los siguientes:



Los valores sin paréntesis son cantidades especificadas y los que están entre paréntesis son calculados.

A continuación se instala un condensador y se corre el proceso a la temperatura y presión de diseño. Las velocidades de flujo volumétrico de las corrientes de alimentación, de vapor y de líquido que se producen se miden con rotámetros (vea la p. 46), y las fracciones molares de MEK en las corrientes de alimentación y de vapor efluente se miden con un cromatógrafo de gases. La velocidad de flujo de alimentación de vapor se fija en 500 litros/s y se deja que transcurra suficiente tiempo para que las lecturas del rotámetro del vapor producido alcancen niveles estables. Después se transforman las velocidades de flujo de la alimentación y del producto gaseoso en velocidades de flujo molares aplicando la ecuación de estado de los gases ideales; y la velocidad de flujo del producto líquido se convierte a velocidad de flujo molar usando la densidad tabulada de la MEK y el peso molecular de la misma. Éstos son los resultados:



1. Calcule los balances de cierre de MEK para el diseño del condensador y el condensador experimental.
2. Enumere los posibles motivos para las diferencias entre las predicciones de diseño y los valores experimentales de las variables de la corriente de salida y para que no se logre cerrar el balance del sistema experimental.

SOLUCIÓN

1. ***Cierres de balance de materia.***

Diseño

$$\text{Entrada de MEK} = (59.6 \text{ mol/s})(0.200 \text{ mol MEK/mol}) = 11.9 \text{ mol MEK/s}$$
$$\text{Salida de MEK} = (48.7 \text{ mol/s})(0.021 \text{ mol MEK/mol}) + 10.9 \text{ mol MEK/s} = 11.9 \text{ mol MEK/s}$$
$$\Downarrow$$
$$\text{Cierre} = \frac{\text{MEK sale}}{\text{MEK entra}} \times 100\% = \frac{11.9 \text{ mol/s}}{11.9 \text{ mol/s}} \times 100\% = 100\% \text{ de cierre}$$

El cierre de balance del nitrógeno también es de 100% (*verifíquelo*).

Experimento

$$\text{Entrada de MEK} = (59.6 \text{ mol/s})(0.200 \text{ mol MEK/mol}) = 11.9 \text{ mol MEK/s}$$
$$\text{Salida de MEK} = (48.3 \text{ mol/s})(0.063 \text{ mol MEK/mol}) + 6.4 \text{ mol MEK/s} = 9.44 \text{ mol MEK/s}$$
$$\Downarrow$$
$$\text{Cierre} = \frac{\text{MEK sale}}{\text{MEK entra}} \times 100\% = \frac{9.44 \text{ mol/s}}{11.9 \text{ mol/s}} \times 100\% = 79\% \text{ de cierre}$$

El cierre de balance del nitrógeno es de 95% (*verifíquelo*).

2. ***Posibles motivos para las diferencias entre los valores de diseño y los experimentales.***

- ***Errores humanos e instrumentales, y dispersión aleatoria de datos.*** El personal de la planta o del laboratorio es el responsable de fijar y mantener las condiciones de operación del proceso, de leer los flujómetros de las corrientes de alimentación y de producto, y de obtener y analizar las muestras nece-

sarias del gas producido. Cualquier equivocación cometida por uno de ellos puede ocasionar errores en los valores de las variables medidas y en aquellos calculados a partir de ellas. Más aún, cualquier valor medido (p. ej., la velocidad de flujo volumétrico de una corriente de entrada o de salida, la fracción molar de MEK en la corriente de alimentación o del vapor producido, cualquier temperatura o presión) está sujeto a errores por mal funcionamiento de algún instrumento (p. ej., mal funcionamiento o mala calibración del flujómetro o del cromatógrafo de gases) o dispersión aleatoria de datos.

- ***Impurezas en la alimentación.*** Los cálculos de diseño se basaron en la suposición de que la alimentación sólo contiene vapor de MEK y nitrógeno. Las impurezas presentes en la alimentación podrían reaccionar con la MEK, o condensarse y afectar la distribución del equilibrio vapor-líquido de la MEK en los productos.
- ***Suposición incorrecta de estado estacionario.*** El cierre sólo debe esperarse después de que el sistema alcanza el estado estacionario, de modo que entrada = salida. En la corrida experimental el estado estacionario se declaró cuando el operador dejó de ver cambios en las lecturas del rotámetro de la corriente de salida. Quizá las velocidades de flujo aún sufrían transformaciones, pero el rotámetro no era lo bastante sensible como para registrar los cambios. También es posible que la MEK todavía se estuviera acumulando en el sistema —por ejemplo, por adsorción sobre las paredes del recipiente— y se necesitaría un tiempo mucho mayor para que dicha acumulación fuera completa.
- ***Suposición incorrecta de que la MEK no reacciona.*** Si la MEK tiene una reacción en el sistema —una descomposición, por ejemplo, o reacción con algo en la pared de reactor—, entonces entrada = salida + consumo. La salida, entonces, será por necesidad menor que la entrada y el balance no podrá cerrarse.
- ***Errores debidos a aproximaciones en el análisis de datos experimentales.*** Se introdujeron varios errores potenciales al transformar las velocidades medidas de flujo volumétrico a velocidades de flujo molar. Las velocidades de flujo volumétrico del gas se convirtieron aplicando la ecuación de estado de los gases ideales, la cual es aproximada, y la velocidad de flujo volumétrico se transformó usando una densidad tabulada que quizá no se haya medido a la temperatura del sistema. Además, el hecho de que se haya publicado el valor de una propiedad física no garantiza que éste sea correcto.
- ***Aproximaciones en el análisis del diseño.*** Lo mismo que la ecuación de estado de los gases ideales, la ley de Raoult es una aproximación que puede resultar excelente o causar errores muy graves, dependiendo de las condiciones experimentales del proceso.

Hay otras posibilidades, pero éstas nos dan la idea. Lo importante es que, a pesar del cuidado con que se diseñe un proceso, es imposible predecir con exactitud cómo se comportará en realidad. En todo diseño de proceso deben hacerse aproximaciones y suposiciones; los cierres de los balances de materia de procesos reales nunca son exactamente 100%; nada puede medirse con total exactitud; y todos cometemos errores alguna vez.

Los ingenieros de diseño experimentados saben esto y lo resuelven aplicando *factores de sobrediseño*. Si calculan que requieren un reactor de 2500 litros, pedirán uno de 3000 o 3500 litros para asegurarse de que tenga suficiente capacidad para cubrir las demandas de producto actual y anticipada. Entre más incertidumbre haya en el diseño o en la demanda proyectada del producto, mayor debe ser el sobrediseño. Gran parte de la actividad de los ingenieros consiste en reducir la incertidumbre y disminuir así el sobrediseño necesario, generando reducciones importantes en los costos de adquisición y mantenimiento del equipo.

4.10 RESUMEN

Todo análisis de procesos químicos incluye escribir y resolver balances de materia para dar cuenta de todas las especies del proceso en las corrientes de alimentación y de producto. Este capítulo esboza e ilustra un método sistemático para el cálculo de balances de materia. El procedimiento consiste en dibujar y marcar el diagrama de flujo, llevar a cabo un análisis de grados de libertad para verificar que sea posible escribir suficientes ecuaciones para determinar todas las variables desconocidas del proceso, y escribir y resolver dichas ecuaciones.

- La **ecuación general de balance** es

entrada + generación – salida – consumo = acumulación

El **balance diferencial** se aplica a un instante dado y cada término es una velocidad (masa/tiempo o moles/tiempo). El **balance integral** se aplica a un intervalo y cada término es una cantidad (masa o moles). Los balances pueden aplicarse a la masa total, a las especies individuales o a la energía. (También pueden aplicarse al momentum, pero los balances de momentum no se considerarán en este libro.)

- En el balance diferencial de un proceso continuo (el material entra y sale durante todo el proceso) que se encuentra en estado estacionario (las variables de proceso no cambian con el tiempo), el término de acumulación en el balance (la velocidad de acumulación o agotamiento de la especie balanceada) es igual a cero. En el balance integral de un proceso por lotes o intermitente (no entra ni sale material durante el proceso), los términos de entrada y salida son iguales a cero y acumulación = entrada inicial – salida final. En ambos casos, se simplifica el balance a:

  $$entrada + generación = salida + consumo$$

  Si el balance es de masa total o de una especie no reactiva, la ecuación se simplifica aún más:

  $$entrada = salida$$

- La corriente de proceso en un diagrama de flujo se encuentra *totalmente marcada* cuando se asignan valores o nombres a las variables para uno de los siguientes conjuntos de variables de las corrientes: (a) velocidad total de flujo másico, masa total y fracciones másicas de los componentes; (b) velocidades de flujo másico o masas de cada componente de la corriente; (c) velocidad total de flujo molar o moles totales y fracciones molares de los componentes; y (d) velocidades de flujo molar o moles de cada componente de la corriente. *Si se conoce la cantidad total o la velocidad de flujo de una o más fracciones de los componentes de la corriente, use el inciso (a) o (c) para incorporar los valores conocidos en el marcado. Si se desconocen el total y las fracciones, el uso de los incisos (b) o (d) (cantidades de los componentes o velocidades de flujo) a menudo simplifica los cálculos.* Las cantidades volumétricas deben marcarse sólo si se dan o se solicitan en el enunciado. El diagrama de flujo está completo cuando todas las corrientes se marcan.
- La **base de cálculo** para un proceso es una cantidad o la velocidad de flujo de una de las corrientes de proceso. Si el enunciado del problema da dos o más velocidades de flujo de las corrientes o cantidades, éstas constituirán la base de cálculo. Si se da una, se puede tomar como base, pero también puede ser conveniente tomar otra base y después ajustar la escala del diagrama de flujo al valor especificado. Si no se dan velocidades de flujo ni cantidades, tome una como base, de preferencia una cantidad de alguna corriente de composición conocida.
- Para llevar a cabo el **análisis de grados de libertad en un proceso no reactivo de una sola unidad**, cuente las variables desconocidas en el diagrama de flujo, luego reste las relaciones independientes entre ellas. La diferencia, que es igual al número de grados de libertad del proceso, debe ser igual a cero para que se pueda determinar una solución única para el problema. Las relaciones incluyen balances de materia (tantos como especies independientes haya en las corrientes de alimentación y producto), especificaciones de proceso, relaciones de densidad entre masas y volúmenes marcados, y restricciones físicas (p. ej., la suma de las fracciones másicas o molares de los componentes de una corriente debe ser igual a 1).
- Para llevar a cabo el **análisis de grados de libertad en un proceso de unidades múltiples**, se lleva a cabo el análisis por separado del proceso total, de cada unidad de proceso, de cada punto de mezcla o separación de las corrientes y, en caso necesario, de combinaciones de las unidades de proceso. Cuando encuentre algún sistema con cero grados de libertad, suponga que puede resolver todas las variables desconocidas en las corrientes de alimentación y de salida para dicho sistema; después, considerando estas variables como conocidas, intente encontrar otro sistema con cero grados de libertad. Este procedimiento le ayudará a encontrar una solución eficaz antes de enfrascarse en cálculos prolongados.
- Una vez que escriba los sistemas de ecuaciones para un proceso, puede resolverlos a mano o mediante algún programa de computadora. *Si resuelve las ecuaciones a mano, escríbalas en un orden que minimice el número de ecuaciones que deban resolverse de manera simultánea, comenzando por aquellas que tengan una sola variable desconocida.*
- La **recirculación** es una característica común de los procesos químicos. Su aplicación más frecuente es enviar la materia prima sin usar que sale de la unidad de proceso de regreso a la misma. Los balances generales del sistema casi siempre son puntos iniciales convenientes para analizar procesos con recirculación. La **corriente de purga** se retira de un proceso cuando una especie entra a la alimentación del proceso y se recircula en su totalidad. Si dicha especie no se eliminara con la purga, continuaría acumulándose en el sistema de proceso y llegaría un momento en que provocaría una parada.
- El **reactivo limitante** en un proceso reactivo es aquél que se consumiría en su totalidad si la reacción procediera hasta un 100%. Todos los demás reactivos deben alimentarse en **proporciones estequiométricas** respecto al reactivo limitante (las velocidades de alimentación guardan la proporción

de los coeficientes estequiométricos) o en **exceso** respecto al reactivo limitante (en proporción mayor de la estequiométrica respecto a él).

- El **requerimiento teórico** de un reactivo en exceso es la cantidad necesaria para que éste reaccione en su totalidad con el reactivo limitante. El **porcentaje en exceso** del reactivo es

$$\% \text{ en exceso} = \frac{\text{cantidad alimentada} - \text{cantidad requerida en teoría}}{\text{cantidad requerida en teoría}}$$

El porcentaje en exceso depende nada más de las velocidades de alimentación del reactivo en exceso y del limitante y de sus coeficientes estequiométricos, y *no* de la cantidad que reacciona en realidad ni de otras cosas que ocurran en el reactor.

- La **fracción de conversión** de un reactivo es la relación entre la cantidad de éste que reacciona y la cantidad que se alimenta. Las fracciones de conversión de diferentes reactivos por lo general difieren, a menos que dichos reactivos se alimenten en proporción estequiométrica.
- El **grado de avance de la reacción,** ξ (o $\dot{\xi}$ para un proceso continuo), es una cantidad independiente de la especie que satisface la ecuación :

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad \text{o} \quad \dot{n}_i = \dot{n}_{i0} + \nu_i \dot{\xi}$$

donde n_{i0} ($\dot{n}_{i0}$) es el número de moles (velocidad de flujo molar) de la especie i en la alimentación del reactor, n_i ($\dot{n}_i$) es el número de moles (velocidad de flujo molar) de la especie i en la corriente que sale del reactor, y ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i (negativo para los reactivos, positivo para los productos y cero para especies no reactivas). Las unidades de ξ ($\dot{\xi}$) son las mismas que las de n ($\dot{n}$). Si se conocen las cantidades o velocidades de flujo de entrada y de salida de cualquier especie reactiva, es posible determinar ξ o $\dot{\xi}$ aplicando esta ecuación a dicha especie. Entonces se puede sustituir el valor calculado en las ecuaciones para las otras especies en la corriente que sale del reactor, para determinar las cantidades o velocidades de flujo de dichas especies.

- Los procesos reactivos pueden analizarse mediante (a) *balances de especies moleculares* (el único método utilizado en procesos no reactivos), (b) *balances de especies atómicas*, o (c) *grados de reacción*. Los balances de especies moleculares en procesos reactivos a menudo son tediosos: deben incluir términos de generación y consumo para cada especie y se debe agregar un grado de libertad por cada reacción independiente. Los balances de especies atómicas tienen la forma simple *entrada* = *salida* y casi siempre son más directos que los otros dos métodos. Los grados de avance de la reacción son convenientes, en particular, para cálculos de equilibrio de reacción.
- La **combustión** es una reacción rápida entre un combustible y el oxígeno. El carbono del combustible se oxida a CO_2 (**combustión completa**) o a CO (**combustión parcial**) y el hidrógeno del combustible se oxida a agua. Otras especies del combustible, como el azufre y nitrógeno, se transforman de manera parcial o total en sus óxidos. Se llevan a cabo reacciones de combustión de tipo comercial para generar calor o para consumir productos de desecho.

PROBLEMAS

4.1. Se introduce agua a un tanque de 2.00 m^3 a una velocidad de 6.00 kg/s y se retira a una velocidad de 3.00 kg/s. En el inicio, el tanque está lleno hasta la mitad.

(a) Indique si este proceso es continuo, intermitente o semicontinuo. ¿Se encuentra en estado transitorio o estacionario?

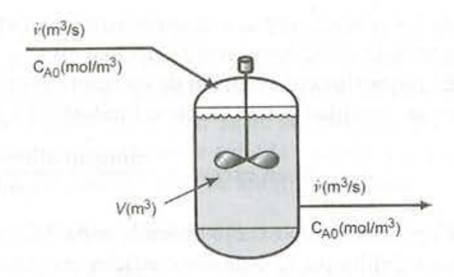
(b) Escriba el balance de masa para el proceso (vea el ejemplo 4.2-1). Identifique los términos de la ecuación general de balance (ecuación 4.2-1) presentes en su ecuación e indique el motivo para omitir cualquier término.

(c) ¿Cuánto tardará el tanque en rebosar?

4.2. Se lleva a cabo una reacción química en fase líquida A → B en un tanque bien agitado. La concentración de A en la alimentación es C_{A0} (mol/m^3), y en el tanque y la corriente de salida es C_A (mol/m^3). Ninguna concentración varía con el tiempo. El volumen del contenido del tanque es V(m^3) y la velocidad de flujo volumétrico de las corrientes de entrada y salida es $\dot{v}$ (m^3/s). La **velocidad de reacción** (la velocidad a la cual se consume A en la reacción del tanque) está dada por la expresión

$$r(\text{mol A consumidos/s}) = kVC_A$$

donde k es una constante.



(a) Diga si el proceso es continuo, intermitente o semicontinuo, y si su estado es estacionario o transitorio.

(b) ¿Cuál sería la probable concentración C_A del reactivo si $k = 0$ (no hay reacción)? ¿Cuál sería la concentración en caso de que $k \to \infty$ (reacción infinitamente rápida)?

(c) Escriba un balance diferencial para A, indicando qué términos de la ecuación general de balance (*acumulación = entrada + generación – salida – consumo*) descartó y por qué. Use el balance para derivar la siguiente relación entre las concentraciones de reactivo en la entrada y la salida.

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + kV/\dot{v}}$$

Verifique que esta relación prediga los resultados del inciso (b).

4.3. Una mezcla líquida de benceno y tolueno contiene 55.0% de benceno en masa. Parte de la mezcla se va a evaporar para generar un vapor que contenga 85.0% de benceno y un líquido residual con 10.6% de benceno en masa.

(a) Suponga que el proceso se va a efectuar de manera continua y en estado estacionario, con una velocidad de alimentación de 100.0 kg/h de la mezcla al 55%. Sean $\dot{m}_v$(kg/h) y $\dot{m}_l$(kg/h) las velocidades de flujo másico de las corrientes de producto gaseoso y líquido, respectivamente. Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, y después escriba y resuelva el balance de masa total y del benceno para determinar los valores esperados de $\dot{m}_v$ y $\dot{m}_l$. Para cada balance, indique los términos de la ecuación general de balance (*acumulación = entrada + generación – salida – consumo*) que descartó y por qué. (Vea el ejemplo 4.2-2.)

(b) Luego, suponga que el proceso se va a efectuar en un recipiente cerrado, el cual contiene al inicio 100.0 kg de la mezcla líquida. Sean m_v(kg) y m_l(kg) las masas respectivas de las fases finales gaseosa y líquida. Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, y después escriba y resuelva los balances integrales de masa total y del benceno para determinar m_v y m_l. Para cada balance, indique los términos de la ecuación general de balance (*acumulación = entrada + generación – salida – consumo*) que descartó y por qué.

(c) Regresando al proceso continuo, suponga que el evaporador se construye, se pone a funcionar y se miden las velocidades de flujo de la corriente y las composiciones de producto. El porcentaje medido de benceno en la corriente de vapor es 85% y las velocidades de flujo de la corriente de producto tienen los valores calculados en el inciso (a), pero se observa que la corriente de producto líquido contiene 7% de benceno en vez de 10.6%. Una posible explicación es que se haya cometido un error en las mediciones. Dé por lo menos cinco explicaciones más. [Piense en las suposiciones que hizo al resolver el inciso (a).]

4.4. Dibuje y marque las corrientes dadas y derive expresiones para las cantidades que se indican en términos de las variables marcadas. La solución del inciso (a) se da como ilustración.

(a) Una corriente continua contiene 40.0 mol% de benceno y el balance de tolueno. Escriba expresiones para las velocidades de flujo molar y másico del benceno, $\dot{n}_B$(mol C_6H_6/s) y $\dot{m}_B$(kg C_6H_6/s), en términos de la velocidad total de flujo molar de la corriente, $\dot{n}$(mol/s).

Solución

$\dot{n}$(mol/s) ⟶

0.400 mol C_6H_6/mol
0.600 mol C_7H_8/mol

$$\dot{n}_B = \boxed{0.400\,\dot{n}(\text{mol } C_6H_6/\text{s})}$$

$$\dot{m}_B = \frac{0.400\,\dot{n}(\text{mol } C_6H_6)}{} \left| \frac{78.1 \text{ g } C_6H_6}{\text{mol}} \right. = \boxed{31.2\,\dot{n}(\text{g } C_6H_6/\text{s})}$$

(b) La alimentación a un proceso intermitente o por lotes contiene cantidades equimolares de nitrógeno y metano. Escriba una expresión para los kilogramos de nitrógeno en términos de los moles totales *n*(mol) de esta mezcla.

(c) Una corriente que contiene etano, propano y butano tiene una velocidad de flujo másico de 100.0 g/s. Escriba una expresión para la velocidad de flujo molar del etano, $\dot{n}_E$ (lb-mol C_2H_6/h), en términos de la fracción másica de esta especie, x_E.

(d) Una corriente continua de aire húmedo contiene vapor de agua y aire seco, y este último contiene cerca de 21 mol% de O_2 y 79% de N_2. Escriba expresiones para la velocidad de flujo molar del O_2 y para las fracciones molares de H_2O y O_2 en el gas, en términos de $\dot{n}_1$ (lb-mol H_2O/s) y $\dot{n}_2$ (lb-mol aire seco/s).

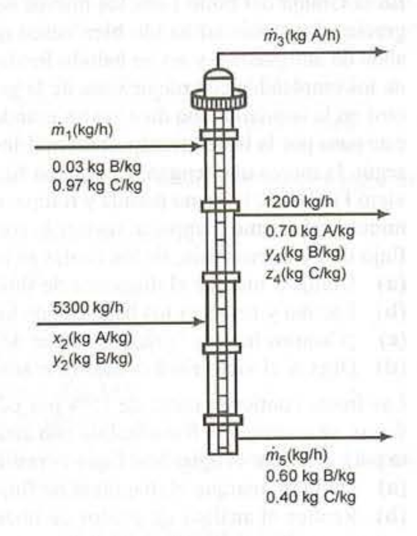
(e) El producto de un reactor intermitente contiene NO, NO_2, y N_2O_4. La fracción molar de NO es 0.400. Escriba una expresión para los gramos-mol de N_2O_4 en términos de *n*(mol de mezcla) y y_{NO_2}(mol NO_2/mol).

4.5. **(a)** Dibuje un diagrama de flujo para la deshidrogenación catalítica de propano a partir de la descripción de este proceso que se inicia en la sección 4.3a. Marque todas las corrientes de alimentación, producto e interconexión entre las unidades.

(b) Escriba descripciones claras del objetivo general del proceso y las funciones de cada unidad de proceso (precalentador, reactor, torres de absorción y agotamiento, y columna de destilación).

4.6. Una *columna de destilación* es una unidad de proceso en la cual la mezcla de alimentación se separa mediante múltiples vaporizaciones y condensaciones parciales para formar dos o más corrientes de producto. La corriente de producto ligero es rica en los componentes más *volátiles* de la mezcla de alimentación (aquellos que se vaporizan con mayor facilidad) y la corriente de producto pesado es rica en los componentes menos volátiles.

El siguiente diagrama de flujo muestra una columna de destilación con dos corrientes de alimentación y tres de producto:



(a) ¿Cuántos balances de materia independientes pueden escribirse para este sistema?

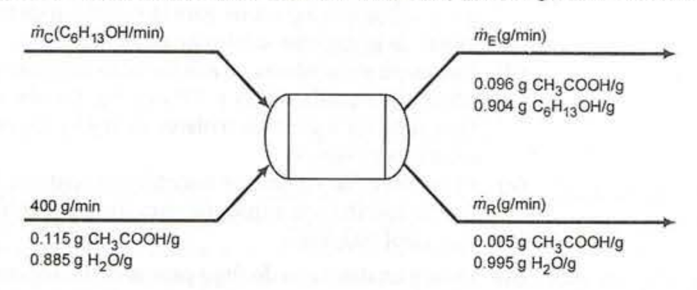
(b) ¿Cuántas velocidades de flujo y/o fracciones molares desconocidas deben especificarse para poder calcular las demás? (Vea el ejemplo 4.3-4. Además, recuerde lo que sabe acerca de las fracciones molares de los componentes de una mezcla —por ejemplo, la relación entre x_2 y y_2.) Explique brevemente su respuesta.

(c) Suponga que se dan valores para $\dot{m}_1$ y x_2. Plantee una serie de ecuaciones, con una incógnita cada una, para las variables restantes. Encierre en un círculo la variable que despejaría. (Una vez que se calcula una variable en alguna de estas ecuaciones, ésta puede aparecer en ecuaciones subsecuentes sin considerarse como incógnita.)

4.7. La *extracción líquida* es una operación que se usa para separar los componentes de una mezcla formada por dos o más especies de líquidos. En el caso más simple, la mezcla contiene dos componentes: un soluto (A) y un solvente líquido (B). La mezcla se pone en contacto, en un recipiente con agitación, con un segundo solvente líquido (C), el cual tiene dos propiedades fundamentales: A se disuelve en él y B es inmiscible o casi inmiscible en él. (Por ejemplo, B puede ser agua, C puede ser un aceite de hidrocarburo y A una especie soluble en agua o en aceite.) Parte de A se transfiere de B a C, y después la fase rica en B (el refinado) se separa de la fase rica en C (el extracto) en un tanque de decantación. Si, en

otra etapa, el refinado se pone en contacto con C fresco, se transferirá más A hacia él. Este proceso puede repetirse hasta que se extrae casi toda la sustancia A de la B.

A continuación aparece el diagrama de flujo de un proceso en el cual se extrae ácido acético (A) de una mezcla de este ácido y agua (B), usando 1-hexanol (C), un líquido inmiscible con agua.



(a) ¿Cuál es el número máximo de balances independientes de materia que pueden escribirse para este proceso?
(b) Calcule $\dot{m}_C$, $\dot{m}_E$ y $\dot{m}_R$ empleando como base la velocidad de alimentación dada de la mezcla y escribiendo los balances en orden tal que nunca tenga una ecuación que incluya más de una incógnita.
(c) Calcule la diferencia entre la cantidad de ácido acético en la mezcla de alimentación y en la mezcla al 0.5%, y demuestre que es igual a la cantidad que sale en la mezcla al 9.6%.
(d) Separar totalmente al ácido acético del agua por destilación es bastante difícil (vea el problema 4.6), y se separa con relativa facilidad del hexanol por destilación. Dibuje el diagrama de flujo de un proceso de dos unidades que podría emplearse para recuperar ácido acético casi puro de una mezcla de ácido acético y agua.

4.8 En la Granja del Pollo Feliz los huevos se clasifican en dos tamaños (grande y extra grande). Por desgracia, el negocio no ha ido bien desde que se descompuso la máquina clasificadora de huevos de 40 años de antigüedad, y no ha habido fondos para comprar una nueva. En vez de ello, el viejo Fred, uno de los empleados con mejor vista de la granja, porta en la mano derecha un sello que dice "grande", y otro en la izquierda que dice "extra grande", y debe marcar cada huevo con el letrero adecuado cuando éste pasa por la banda transportadora. Línea abajo, otro empleado coloca los huevos en dos recipientes, según la marca que tengan. El sistema funciona bastante bien, considerando las circunstancias, pero el viejo Fred tiene la mano pesada y rompe, en promedio, 30% de los 120 huevos que pasan frente a él por minuto. Al mismo tiempo, al revisar la corriente de huevos "extra grandes" se observa una velocidad de flujo de 70 huevos/min, de los cuales se rompen 25 huevos/min.
(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo de este proceso.
(b) Escriba y resuelva los balances de huevos totales y huevos rotos de este clasificador de huevos.
(c) ¿Cuántos huevos "grandes" salen de la planta por minuto y qué fracción se rompe?
(d) Diga si el viejo Fred es diestro o zurdo.

4.9. Las fresas contienen cerca de 15% por peso de sólidos y 85% por peso de agua. Para fabricar jalea de fresas, se combina la fruta molida con azúcar en una proporción 45:55% en masa y la mezcla se calienta para evaporar el agua hasta que el residuo contiene un tercio de agua en masa.
(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo de este proceso.
(b) Realice el análisis de grados de libertad y demuestre que el sistema tiene cero grados de libertad (es decir, el número de variables de proceso desconocidas es igual al número de ecuaciones que las relacionan). En caso de que tenga demasiadas incógnitas, piense qué olvidó hacer.
(c) Calcule cuántas libras de fresa se requieren para hacer una libra de jalea.

4.10. Trescientos galones de una mezcla que contiene 75.0% por peso de etanol (alcohol etílico) y 25% de agua (gravedad específica de la mezcla = 0.877) y cierta cantidad de una mezcla de 40.0% por peso de etanol-60% de agua (GE = 0.952) se combinan para producir una mezcla que contiene 60.0% por peso de etanol. El objeto de este problema es determinar V_{40}, el volumen necesario de la mezcla al 40%.
(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso de mezclado y realice el análisis de grados de libertad.
(b) Calcule V_{40}.

4.11. Si el porcentaje de combustible en una mezcla de combustible y aire cae por debajo de cierto valor llamado *límite inferior de inflamabilidad* (*LII*), la mezcla no puede encenderse. Por ejemplo, el LII del propano en aire es 2.05 mol% C_3H_8. Si el porcentaje de propano en una mezcla de propano y aire es mayor a 2.05 mol%, la mezcla gaseosa puede encenderse al exponerse a una flama o chispa; si el porcentaje es menor al LII, la mezcla no encenderá. (También hay un *límite superior de inflamabilidad*, y para propano en aire es de 11.4%.)

Una mezcla de propano en aire que contiene 4.03 mol% de C_3H_8 (*gas combustible*) se alimenta a un horno de combustión. Si hay problemas en el horno, se añade una corriente de aire puro (*aire de dilución*) a la mezcla combustible antes de introducirla al horno para asegurarse de que la ignición sea imposible.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo de la unidad de mezclado de gas combustible y aire de dilución, suponiendo que el gas que entra al horno contiene propano en el LII y haga el análisis de grados de libertad.

(b) Si el propano fluye a una velocidad de 150 mol C_3H_8/s en la mezcla original combustible-aire, ¿cuál es la velocidad mínima de flujo molar del aire de dilución?

(c) ¿Cómo se compararía la velocidad real de alimentación del aire de dilución con el valor calculado en el inciso (b)?(>, <, =) Explique.

4.12. Se destilan 1000 kilogramos por hora de una mezcla que contiene partes iguales en masa de metanol y agua. Las corrientes de producto salen por las partes inferior y superior de la columna de destilación. Se mide la velocidad de flujo del destilado pesado y se ve que es 673 kg/h, y se analiza la corriente de destilado ligero y se encuentra que contiene 96.0% por peso de metanol.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso y haga el análisis de grados de libertad.

(b) Calcule las fracciones másica y molar del metanol y las velocidades de flujo molar de metanol y agua en la corriente del producto pesado.

(c) Suponga que se analiza la corriente de destilado pesado y se determina que la fracción molar de metanol es mucho mayor que el valor calculado en el inciso (b). Mencione todas las razones que se le ocurran para esta discrepancia. Incluya en su lista las posibles violaciones a las suposiciones efectuadas en el inciso (b).

4.13. Un producto farmacéutico, P, se fabrica en un reactor por lotes. El efluente del reactor pasa por un proceso de purificación para dar una corriente de producto final y otra de desecho. La carga inicial (alimentación) del reactor y el producto final se pesan por separado y también se analiza el contenido de P en el efluente del reactor, el producto final y la corriente de desecho. La calibración del analizador es una serie de lecturas de medición, R, que corresponden a fracciones másicas conocidas de P, x_p.

x_P	0.08	0.16	0.25	0.45
R	105	160	245	360

(a) Grafique los datos de calibración del analizador en ejes logarítmicos y determine una expresión para $x_p(R)$.

(b) La siguiente es la hoja de datos de una corrida:

Lote #: 23601 Fecha: 4/10
Masa cargada al reactor: 2253 kg
Masa de producto purificado: 1239 kg
Análisis del efluente del reactor: $R = 388$
Análisis del producto final: $R = 583$
Análisis de la corriente de desecho: $R = 140$

Calcule las fracciones másicas de P en las tres corrientes. Después, calcule el porcentaje de rendimiento del proceso de purificación.

$$Y_P = \frac{\text{kg P en el producto final}}{\text{kg P en el efluente del reactor}} \times 100\%$$

(c) Suponga que es el ingeniero a cargo del proceso. Revisa esta hoja de datos y los cálculos del inciso (b), realiza cálculos adicionales de balance y se da cuenta de que es imposible que todos los datos registrados para la corrida sean correctos. Indique cómo lo sabe, señale las posibles causas del problema, diga cuál de ellas es la más probable y sugiera un paso para corregirla.

4.14. Una corriente de aire húmedo que contiene 1.00 mol% de $H_2O(v)$ y el balance de aire seco, se va a humidificar para que adquiera un contenido 10.0 mol% de H_2O. Con este fin, se alimenta agua líquida a través de un flujómetro y se evapora hacia la corriente de aire. La lectura del flujómetro, R, es 95. Los únicos datos de calibración disponibles para el flujómetro son dos puntos garabateados en una hoja de papel que indican que las lecturas $R = 15$ y $R = 50$ corresponden a las velocidades de flujo $\dot{V} = 40.0$ ft^3/h y $\dot{V} = 96.9$ ft^3/h, respectivamente.

(a) Suponiendo que el proceso esté funcionando como debe, dibuje y marque el diagrama de flujo, realice el análisis de grados de libertad y estime la velocidad de flujo molar (lb-mol/h) del aire humidificado (de salida).

(b) Suponga que se analiza el aire de salida y se determina que contiene sólo 7% de agua en vez del 10% que se desea. Mencione todos los motivos que se le ocurran para esta discrepancia. Concéntrese en las suposiciones que se efectuaron en el inciso (a) que pudieran haberse violado en el proceso real.

4.15. Una mezcla líquida contiene 60.0% por peso de etanol (E), 5.0% por peso de un soluto disuelto (S) y el balance de agua. Se alimenta una corriente de esta mezcla a una columna de destilación continua que opera en estado estacionario. De ella salen corrientes de producto ligero y pesado. El diseño de la columna requiere que las corrientes de producto tengan velocidades de flujo iguales y que la corriente de producto ligero contenga 90.0% por peso de etanol y nada de S.

(a) Elija una base de cálculo, dibuje y marque el diagrama completo del proceso, realice el análisis de grados de libertad y verifique que las incógnitas de los flujos de las corrientes y las composiciones puedan calcularse. (No realice cálculos todavía.)

(b) Calcule (i) la fracción másica de S en la corriente de destilado pesado y (ii) la fracción del etanol en la alimentación que sale en la corriente de producto pesado (es decir, kg E en la corriente de producto pesado/kg E en la alimentación) si el proceso funciona de acuerdo con el diseño.

(c) Se dispone de un analizador para determinar la composición de las mezclas etanol-agua. La curva de calibración del analizador es una *línea recta en ejes logarítmicos* de la fracción másica del etanol x(kg E/kg mezcla), contra la lectura del analizador, R. La línea pasa por los puntos ($R = 15$, $x = 0.100$) y $R = 38$, $x = 0.400$). Derive una expresión para x en función de $R(x = ...)$ basándose en la calibración, y úsela para determinar el valor de R que se obtendría al analizar la corriente de *destilado ligero*.

(d) Suponga que toma y analiza una muestra de la corriente de destilado ligero, y la lectura que obtiene no es la calculada en el inciso (c). Suponga que el cálculo del inciso (c) es correcto y que el operador de la planta sigue el procedimiento adecuado al hacer el análisis. Indique cinco causas posibles y muy distintas para la desviación entre R_{medida} y R_{predicha}, incluyendo diversas suposiciones efectuadas al escribir los balances del inciso (c). En cada caso, sugiera qué podría hacer el operador para comprobar si se trata en realidad de ese problema.

4.16. Dos soluciones acuosas de ácido sulfúrico que contienen 20.0% por peso de H_2SO_4 (GE = 1.139) y 60.0% en peso de H_2SO_4 (GE = 1.498) se mezclan para formar una solución 4.00 molar (GE = 1.213).

(a) Calcule la fracción másica del ácido sulfúrico en la solución de producto.

(b) Tomando como base 100 kg de la solución de alimentación al 20%, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, marcando masas y volúmenes y haga el análisis de grados de libertad. Calcule la proporción de alimentación (litros de solución al 20%/litro de solución al 60%).

(c) ¿Qué velocidad de alimentación de la solución al 60% (L/h) se requeriría para dar 1250 kg/h del producto?

4.17. Una mezcla de pintura que contiene 25.0% de un pigmento y el balance de agua se vende en $18.00/kg, y otra que contiene 12.0% de pigmento se vende en $10.00/kg. Si un minorista produce una mezcla de pintura con 17.0% de pigmento, ¿en qué precio ($/kg) deberá venderla para obtener una ganancia de 10%?

4.18. Se hace pasar azúcar húmeda, que contiene la quinta parte en masa de agua, por un evaporador en el cual se evapora 85.0% del agua de entrada.

(a) Tomando como base 100 kg de alimentación calcule: (i) x_W, la fracción másica de agua en el azúcar húmedo que sale del evaporador, y (ii) la proporción (kg H_2O evaporada/kg de azúcar húmedo que sale del evaporador).

(b) Si se alimentan 1000 ton/día de azúcar húmedo al evaporador, ¿qué cantidad adicional de agua deberá retirarse del azúcar de salida para secarla en su totalidad, y qué ingresos anuales podrán esperarse si el azúcar seca se vende a $0.15/lb$_m$?

(c) Se construye el evaporador para alcanzar la velocidad de producción del inciso (b), se instala y arranca, y se mide el contenido de agua del azúcar parcialmente seca en días sucesivos de operación. Se obtienen los siguientes resultados:

Día	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x_W	0.0513	0.0486	0.0500	0.0507	0.0541	0.0498	0.0512	0.0474	0.0511	0.0494

En corridas subsecuentes, es necesario parar el evaporador para darle mantenimiento cuando x_w desciende más de tres desviaciones estándar respecto a la media de esta serie de corridas. Calcule los puntos finales de este rango.

(d) Considerando en conjunto los resultados de los incisos (a) y (c), ¿Qué puede concluir respecto al evaporador recién instalado?

4.19. Un proceso de sedimentación se usará para separar carbón pulverizado de pizarra. Se prepara una suspensión en agua de partículas de galena finamente divididas (sulfuro de plomo, GE = 7.44). La gravedad específica general de la suspensión es 1.48.

(a) Se cargan 400 kg de galena y una cantidad de agua en un tanque y se agita para obtener una suspensión uniforme con la gravedad específica requerida. Dibuje y marque el diagrama de flujo (marque las masas y los volúmenes de galena y agua), realice el análisis de grados de libertad y calcule qué cantidad de agua (m^3) debe alimentarse al tanque.

(b) Se agrega una mezcla de carbón y pizarra a la suspensión. El carbón flota y se retira, mientras que la pizarra se hunde. ¿Qué puede concluir de la gravedad específica del carbón y de la pizarra?

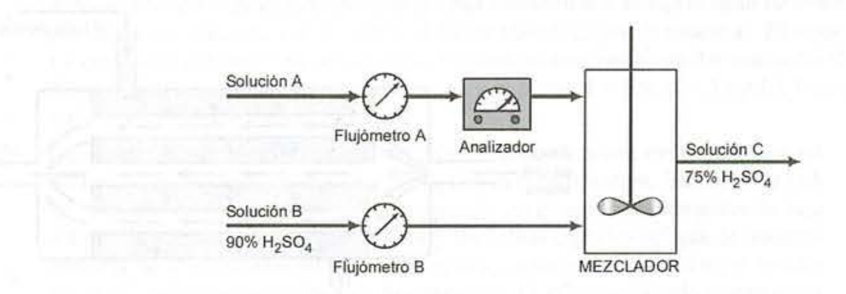
(c) El proceso de separación trabaja bien varias horas, pero luego comienza a formarse una región de líquido claro en la parte superior de la suspensión turbia y el carbón queda en el fondo de esta región, y es más difícil retirarlo. ¿Qué podría estar causando este comportamiento y qué acción correctiva podría tomarse? ¿Qué puede decir ahora sobre la gravedad específica del carbón?

4.20. Se hace pasar aire con 4.0 mol% de vapor de agua por una columna de bolitas de cloruro de calcio, las cuales absorben 97.0% del agua y ningún otro constituyente del aire. El empacamiento de la columna estaba seco al principio y tenía una masa de 3.40 kg. Tras 5.0 horas de operación, se vuelven a pesar las bolitas y se ve que tienen una masa de 3.54 kg.

(a) Calcule la velocidad de flujo molar (mol/h) del gas de alimentación y la fracción molar de vapor de agua en el gas producido.

(b) Se vigila la fracción molar de agua en el gas producido y se determina que tiene el valor calculado en el inciso (a) durante las 10 primeras horas de operación, pero después comienza a incrementarse. ¿Cuál es la causa más probable del aumento? Si el proceso continúa, ¿cuál llegará a ser la fracción molar de agua en el gas producido?

4.21. Una solución acuosa diluida de H_2SO_4 (Solución A) se va a mezclar con otra que contiene 90.0% por peso de H_2SO_4 (Solución B) para obtener una solución al 75.0% por peso (Solución C).



La velocidad de flujo y la concentración de la Solución A cambian en forma periódica, de modo que es necesario ajustar la velocidad de flujo de la Solución B para mantener constante la concentración del H_2SO_4 producido.

Los flujómetros A y B presentan gráficas de calibración lineales de velocidad de flujo másico ($\dot{m}$) contra la lectura del medidor (R) que atraviesan por los siguientes puntos:

Flujómetro A:	$\dot{m}_A = 150\ lb_m/h$,	$R_A = 25$
	$\dot{m}_A = 500\ lb_m/h$,	$R_A = 70$
Flujómetro B:	$\dot{m}_B = 200\ lb_m/h$,	$R_B = 20$
	$\dot{m}_B = 800\ lb_m/h$,	$R_B = 60$

La calibración del analizador es una línea recta en una gráfica semilogarítmica de $\%H_2SO_4(x)$ en escala logarítmica contra la lectura del medidor (R_x) en escala lineal. La línea pasa por los puntos ($x = 20\%$, $R_x = 4.0$) y ($x = 100\%$, $R_x = 10.0$).

(a) Calcule la velocidad de flujo de la Solución B necesaria para procesar 300 lb_m/h de H_2SO_4 al 55% (Solución A), y la velocidad de flujo resultante de la Solución C. (No se requieren datos de calibración para esta parte.)

(b) Derive las ecuaciones de calibración para $\dot{m}_A(R_A)$, $\dot{m}_B(R_B)$ y $x(R_x)$. Calcule los valores de R_A, R_B y R_x correspondientes a las velocidades de flujo y concentraciones del inciso (a).

(c) El técnico de proceso lee en forma periódica el flujómetro A y el analizador, y después ajusta la velocidad de flujo de la Solución B al valor necesario. Derive una fórmula que el técnico pueda usar para R_B en términos de R_A y R_x, y luego verifíquela sustituyendo en ella los valores del inciso (a).

*4.22. Se producen sobre pedido corrientes de gas que contienen hidrógeno y nitrógeno en diferentes proporciones, mezclando gases de dos tanques de alimentación: el Tanque A (fracción molar de hidrógeno $= x_A$) y el Tanque B (fracción molar de hidrógeno $= x_B$). Los pedidos especifican la fracción molar de hidrógeno deseada, x_P, y la velocidad de flujo *másico* de la corriente de producto $\dot{m}_P$ (kg/h).

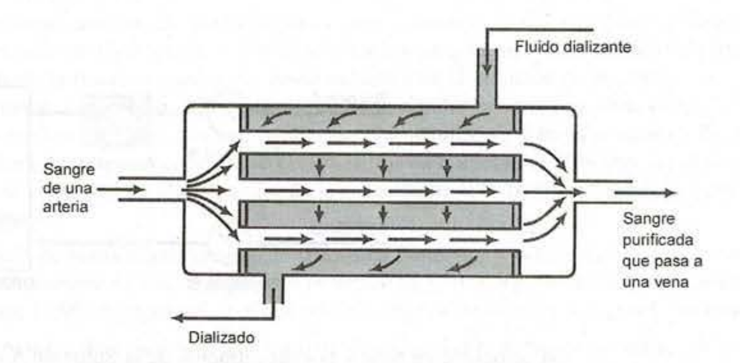
(a) Suponga que las composiciones de la alimentación del tanque son $x_A = 0.10$ mol H_2/mol y $x_B = 0.50$ mol H_2/mol, y la fracción molar mezcla-corriente deseada y la velocidad de flujo másico son $x_P = 0.20$ mol H_2/mol y $\dot{m}_P = 100$ kg/h. Dibuje y marque el diagrama de flujo y calcule las velocidades de flujo *molar* necesarias de las mezclas de alimentación $\dot{n}_A$ (kmol/h) y $\dot{n}_B$ (kmol/h).

(b) Derive una serie de fórmulas para $\dot{n}_A$ y $\dot{n}_B$ en términos de x_A, x_B, x_P y $\dot{m}_P$ y pruébelas empleando los valores del inciso (a).

(c) Escriba una hoja de cálculo que tenga como encabezados de las columnas x_A, x_B, x_P, $\dot{m}_P$, $\dot{n}_A$ y $\dot{n}_B$. La hoja debe calcular los valores para las dos últimas columnas correspondientes a los datos de las primeras cuatro. En las primeras seis filas de datos de la hoja haga los cálculos para $x_A = 0.10$, $x_B = 0.50$, y $x_P = 0.10$, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 y 0.60, todos para $\dot{m}_P = 100$ kg/h. Luego, repita en las seis filas siguientes los cálculos para los mismos valores de x_A, x_B y x_P para $\dot{m}_P = 250$ kg/h. *Explique cualquier resultado que parezca extraño o imposible.*

(d) Introduzca las fórmulas del inciso (b) a un programa para resolver ecuaciones. Corra el programa para determinar $\dot{n}_A$ y $\dot{n}_B$ para los 12 conjuntos de valores de las variables de entrada que se dan en el inciso (c) y explique cualquier resultado físicamente imposible.

4.23. El **riñón artificial** es un dispositivo que retira agua y metabolitos de desecho de la sangre. En el **hemodializador de fibras huecas**, un dispositivo de este tipo, la sangre fluye desde una arteria hacia el interior de un haz de fibras huecas de acetato de celulosa, y el *fluido de diálisis*, que contiene agua y varias sales en solución, fluye por el exterior de las fibras. El agua y los metabolitos de desecho —sobre todo urea, creatinina, ácido úrico e iones fosfato— pasan a través de las paredes de las fibras hacia el fluido dializante de diálisis y la sangre purificada regresa a una vena.



En cierto momento durante una diálisis, las condiciones en la sangre arterial y venosa son las siguientes:

	Sangre arterial (entra)	Sangre venosa (sale)
Velocidad de flujo	200.0 mL/min	195.0 mL/min
Concentración de urea (H_2NCONH_2)	1.90 mg/mL	1.75 mg/mL

(a) Calcule las velocidades a las cuales se retiran agua y urea de la sangre.

(b) Si el fluido de diálisis entra a una velocidad de 1500 mL/min y la solución de salida (*dializado*) sale casi a la misma velocidad, calcule la concentración de urea en el dializado.

(c) Suponga que se desea reducir el nivel de urea del paciente de un valor inicial de 2.7 mg/mL a un valor final de 1.1 mg/mL. Si el volumen sanguíneo total es 5.0 litros y la velocidad promedio de eliminación de urea es la obtenida en el inciso (a), ¿cuánto tiempo debe someterse a diálisis el paciente? (Ignore la pérdida en el volumen sanguíneo total debida a la eliminación de agua en el dializador.)

*Problema de computadora.

4.24. El método de *dilución del rastreador* es una técnica que se emplea para determinar las velocidades de flujo de los fluidos en canales donde no pueden usarse dispositivos como rotámetros y medidores de orificio (p. ej., ríos, vasos sanguíneos y tuberías de gran diámetro). Una corriente de una sustancia fácil de medir (el rastreador) se inyecta al canal a una velocidad conocida y se mide la concentración de dicho rastreador en un punto suficientemente lejano corriente abajo del punto de inyección, como para que el rastreador se haya mezclado por completo con el fluido en movimiento. A mayor velocidad de flujo del fluido, menor concentración del rastreador en el punto de medición.

Una corriente de gas que contiene 1.50 mol% de CO_2 fluye por una tubería. Se inyectan 20 kilogramos de CO_2 por minuto a dicha tubería. Se toma una muestra del gas en un punto de la línea a 150 metros corriente abajo del punto de inyección, y se ve que contiene 2.3 mol% de CO_2

(a) Estime la velocidad de flujo del gas (kmol/min) corriente arriba respecto al punto de inyección.

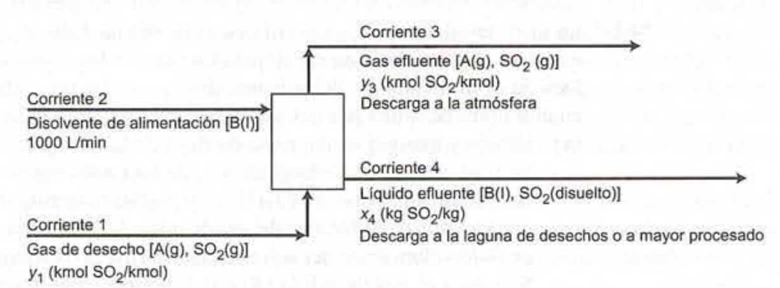
(b) Transcurren 18 segundos desde el instante en que se inyecta por primera vez el CO_2 adicional hasta el momento en que la concentración de CO_2 comienza a aumentar en el punto de medición. Suponga que el rastreador viaja a la velocidad promedio del gas en la tubería (es decir, ignorando la difusión del CO_2), y calcule su velocidad promedio (m/s). Si la densidad molar del gas es 0.123 kmol/m^3, ¿qué diámetro tiene la tubería?

4.25. Se aplica una variación del método de dilución del rastreador (vea el problema anterior) para medir el volumen sanguíneo total. Una cantidad conocida de un rastreador se inyecta al torrente sanguíneo y se dispersa de manera uniforme en todo el sistema circulatorio. Después se toma una muestra de sangre, se mide la concentración de rastreador en ella y se utiliza la concentración medida [que es igual a (rastreador inyectado)/(volumen sanguíneo total) si no se pierde rastreador a través de las paredes de los vasos sanguíneos] para determinar el volumen total de sangre.

En un experimento como éste, 0.60 cm^3 de una solución que contiene 5.00 mg/L de tinte se inyectan a la arteria de un adulto. Cerca de diez minutos después, cuando el rastreador ha tenido tiempo suficiente para distribuirse de manera uniforme en el torrente sanguíneo, se toma una muestra de sangre y se coloca en la celdilla de la muestra de un espectrofotómetro. Un haz de luz pasa por la cámara y el espectrofotómetro mide la intensidad del haz transmitido e indica el valor de absorbancia de la solución (cantidad que aumenta con la cantidad de luz absorbida por la muestra). El valor que aparece es 0.18. La curva de calibración de absorbancia A contra la concentración del rastreador C (mg de tinte/litro de sangre) es una recta que pasa por el origen y el punto $A = 0.9$, $C = 3\ \mu$g/L). Con estos datos, estime el volumen sanguíneo total del paciente.

4.26. La *absorción* o *lavado de gases* es un método que se usa con frecuencia para retirar, de los gases de desecho de los procesos de manufactura química y combustión, las especies indeseables desde el punto de vista ecológico. El gas de desecho se pone en contacto con un solvente líquido en el cual son muy solubles los contaminantes potenciales y las demás especies del gas de desecho son casi insolubles. La mayoría de los contaminantes quedan en la solución y salen de la torre lavadora con el efluente líquido, y el gas limpio se descarga a la atmósfera. El efluente líquido puede descargarse a una laguna de desechos o someterse a otros tratamientos para recuperar el solvente y/o transformar al contaminante a una especie que pueda liberarse de manera segura al ambiente.

Un gas de desecho que contiene SO_2 (un precursor de la lluvia ácida) y otras especies (que se designarán de manera colectiva como A) se alimenta a una torre lavadora, donde se pone en contacto con el solvente (B), que absorbe el SO_2. La velocidad de alimentación del solvente a la torre es 1000 L/min. La gravedad específica del solvente es 1.30. La absorción de A y la evaporación de B en la torre lavadora pueden ignorarse.



El gas de la torre se eleva a través de una serie de *platos* (placas metálicas perforadas con muchos orificios pequeños) y el solvente fluye sobre los platos y a través de los *bajantes* a los platos inferiores. De las perforaciones de cada plato emergen burbujas de gas y se elevan a través del líquido que los cubre, y esto permite que el SO_2 se difunda de las burbujas pasando a la solución.

La velocidad de flujo volumétrico del gas de alimentación se determina con un medidor de orificio, y un manómetro diferencial de mercurio se utiliza para medir la caída del presión a través del orificio. Los datos de calibración del medidor son los siguientes:

h(mm)	$\dot{V}$(m^3/min)
100	142
200	204
300	247
400	290

La densidad molar del gas de alimentación puede determinarse por la fórmula

$$\rho\left(\frac{\text{mol}}{\text{litros}}\right) = \frac{12.2P(\text{atm})}{T(\text{K})}$$

donde P y T son la presión absoluta y la temperatura del gas. Un detector electroquímico se emplea para medir la concentración de SO_2 en las corrientes de gas de entrada y salida: el SO_2 del gas muestreado se absorbe en una solución a la cual se aplica un voltaje fijo, y la fracción molar de SO_2 en el gas se determina a partir de la corriente resultante. La curva de calibración del analizador es una recta en una gráfica semilogarítmica de y(mol SO_2/moles totales) contra R (lectura del analizador), la cual pasa por los siguientes puntos:

y(escala de log)	R(escala rectangular)
0.00166	20
0.1107	90

Se obtienen los siguientes datos:

$T = 75°\text{F}$
$P = 150$ psig
h(medidor de orificio) = 210 mm
R(SO_2 analizador) = 82.4
} gas de alimentación

R(SO_2 analizador) = 11.6 (gas de salida)

(a) Dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo del proceso. Incluya en el marcado las velocidades de flujo molar y las fracciones molares de SO_2 de las corrientes de gas, y las velocidades de flujo másico y las fracciones de masa de SO_2 en las corrientes de líquido. Demuestre que la torre lavadora tiene cero grados de libertad.

(b) Determine (i) la fórmula para calibrar el medidor de orificio graficando $\dot{V}$ contra h en ejes logarítmicos y (ii) la fórmula para calibrar el analizador de SO_2.

(c) Calcule (i) la fracción másica de SO_2 en la corriente de efluente líquido y (ii) la velocidad a la cual se retira el SO_2 del gas de alimentación (kg SO_2/min).

(d) Los diámetros de los platos de la columna lavadora por lo general miden de 1 a 5 metros y los de las perforaciones de 4 a 12 mm, lo cual causa la formación de muchas burbujas diminutas en el líquido de cada plato. Piense en las ventajas de que las burbujas sean lo más pequeñas posible.

***4.27.** La torre lavadora de SO_2 descrita en el problema 4.26 se usará para reducir la fracción molar de SO_2 en el gas de desecho a un nivel que cumpla con los reglamentos de control de calidad del aire. La velocidad de alimentación del solvente debe ser lo bastante alta para mantener la fracción másica de SO_2 en el líquido de salida por debajo de un valor máximo determinado.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo de la torre. Marque, junto con las velocidades de flujo molar y las fracciones molares de SO_2 de las cuatro corrientes del proceso, la temperatura y la presión del gas de alimentación [T_1(°F), P_1(psig)], la lectura del medidor de orificio de alimentación del gas [h_1(mm)], la lectura del analizador de SO_2 para el gas de alimentación (R_1), la velocidad de flujo volumétrico del solvente que entra a la columna [$\dot{V}_2$(m^3/min)], y la lectura del analizador de SO_2 para el gas de salida (R_3). (Las unidades de temperatura y presión se toman de las curvas de calibración de los manómetros empleados para medir estas variables.)

*Problema de computadora. Se recomienda resolver el problema 4.26 antes de intentar éste.

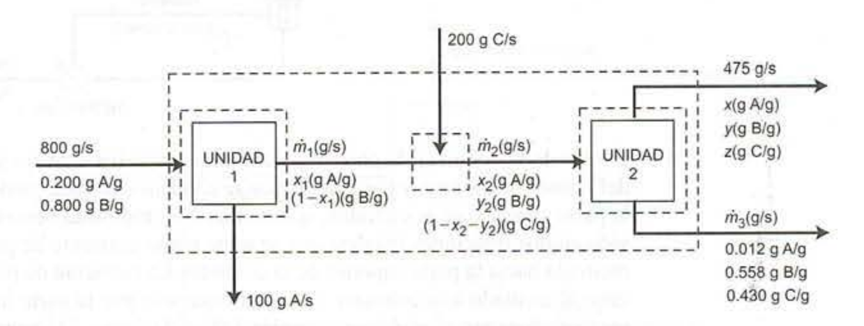
(b) Derive una serie de ecuaciones que relacione todas las variables marcadas en el diagrama de flujo. Estas ecuaciones deben incluir las fórmulas de calibración calculadas en el inciso (b) del problema 4.26. Determine cuántos grados de libertad tiene el sistema de proceso.

En el resto del problema se le proporcionarán valores de las variables medidas de la corriente de alimentación de gas [T_1(°F), P_1(psig), h_1(mm) y R_1], la fracción molar máxima permitida de SO_2 en la solución de salida [x_4], y la fracción molar de SO_2 especificada en el gas de salida (y_3), y se le pedirá que calcule la lectura esperada del analizador de SO_2 para el gas de salida (R_3) y la velocidad mínima de flujo volumétrico del solvente ($\dot{V}_2$). En el inciso (c) se utilizará una hoja de cálculo para las estimaciones necesarias, y en el (d) se pide un cálculo independiente aplicando un programa para resolver ecuaciones.

(c) Haga una hoja de cálculo para almacenar los valores de entrada de T_1, P_1, h_1, R_1, x_4 y y_3, y para calcular R_3 y $\dot{V}_2$. En las cuatro primeras filas inserte los valores $T_1 = 75$, $P_1 = 150$, $h_1 = 210$, $R_1 = 82.4$, $x_4 = 0.10$, y $y_3 = 0.05$, 0.025, 0.01, 0.005 y 0.001. En las cinco filas siguientes inserte los mismos valores de entrada, pero haga que $x_4 = 0.02$. En una misma gráfica, dibuje las curvas de $\dot{V}_2$ contra y_3 para cada uno de los dos valores dados de x_4 (de preferencia, use el programa de hoja de cálculo para generar la gráfica). Explique de manera breve la forma de las curvas y la posición de una respecto de la otra.

(d) Introduzca las ecuaciones del inciso (b) en un programa para resolver ecuaciones. Use dicho programa para calcular R_3 y $\dot{V}_2$ que corresponden a $T_1 = 75$, $P_1 = 150$, $h_1 = 210$, $R_1 = 82.4$, $x_4 = 0.10$ y $y_3 = 0.05$, 0.025, 0.01, 0.005 y 0.001, y después $T_1 = 75$, $P_1 = 150$, $h_1 = 210$, $R_1 = 82.4$, $x_4 = 0.02$ y $y_3 = 0.05$, 0.025, 0.01, 0.005 y 0.001. Si no lo hizo en el inciso (c), dibuje en una misma gráfica las curvas de $\dot{V}_2$ contra y_3 para cada uno de los dos valores dados de x_4 y explique con brevedad la forma de las curvas y la posición de una respecto de la otra.

4.28. El siguiente es el diagrama de flujo marcado para un proceso de dos unidades en estado estacionario, indicando las fronteras para denotar los subsistemas sobre los cuales pueden hacerse balances. Indique el número máximo de balances que es posible escribir para cada subsistema y el orden en el cual escribiría dichos balances para determinar las variables desconocidas del proceso. (Vea el ejemplo 4.4-1.)



4.29. Una mezcla liquida que contiene 30.0 mol% de benceno (B), 25.0% de tolueno (T), y el resto de xileno (X) se alimenta a una columna de destilación. El producto pesado contiene 98.0 mol% de X y nada de B, y 96.0% de X en la alimentación se recupera en esta corriente. El producto ligero se alimenta a una segunda columna. El destilado ligero de la segunda columna contiene 97.0% de B en la alimentación a esta columna. La composición de esta corriente es 94.0 mol% de B y el balance de T.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo para este proceso y haga el análisis de grados de libertad para probar que, para una base de cálculo supuesta, es posible determinar las velocidades de flujo molar y las composiciones de todas las corrientes del proceso a partir de la información dada. Escriba en orden las ecuaciones que resolvería para calcular las variables desconocidas del proceso. En cada ecuación (o par de ecuaciones simultáneas), encierre en un círculo la(s) variable(s) que despejaría. No realice los cálculos.

(b) Calcule (i) el porcentaje de benceno en la alimentación del proceso (es decir, la alimentación a la primera columna) que emerge en el producto ligero de la segunda columna y (ii) el porcentaje de tolueno en la alimentación del proceso que emerge en el producto pesado de la segunda columna.

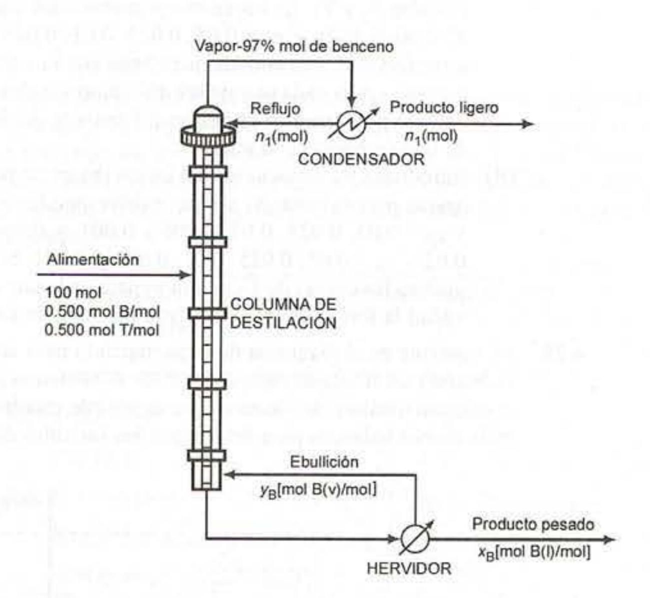
4.30. Se hace pasar, por una serie de 10 evaporadores, agua de mar que contiene 3.50% por peso de sal. En cada una de las 10 unidades se evaporan cantidades casi iguales de agua y después se condensan y combinan para obtener una corriente de producto de agua dulce. La salmuera que sale de cada evaporador, excepto del décimo, se alimenta al evaporador siguiente. La salmuera que sale del décimo evaporador contiene 5.00% por peso de sal.

(a) Dibuje un diagrama de flujo del proceso que muestre el primer, cuarto y décimo evaporadores. Marque todas las corrientes que entran y salen de estas tres unidades.

(b) Escriba en orden el conjunto de ecuaciones que resolvería para determinar el rendimiento fraccionario de agua dulce del proceso (kg H_2O recuperada/kg H_2O en la alimentación del proceso) y el porcentaje por peso de sal en la solución que sale del cuarto evaporador. No debe haber más de una variable previamente indeterminada en cada ecuación que escriba. Encierre en un círculo la variable que despejaría en cada ecuación. No haga los cálculos.

(c) Resuelva las ecuaciones derivadas en el inciso (b) para obtener las dos cantidades que se especifican.

4.31. Una mezcla líquida equimolar de benceno y tolueno se separa por destilación en dos corrientes de producto. El diagrama del flujo del proceso y una descripción muy simplificada de lo que ocurre en el mismo se dan a continuación:



Dentro de la columna, la corriente de líquido fluye hacia abajo y la corriente de vapor asciende. Parte del líquido se evapora y parte del vapor se condensa en cada punto de la columna. El vapor que sale por la parte superior de la columna, que contiene 97 mol% de benceno, se condensa por completo y se divide en dos fracciones iguales: una se toma como corriente de producto ligero y la otra (el **reflujo**) se recircula hacia la parte superior de la columna. La corriente de producto ligero contiene 89.2% del benceno alimentado a la columna. El líquido que sale por la parte inferior de la columna se alimenta a un recalentador parcial, donde se vaporiza 45% del mismo. El vapor generado en el recalentador (el **recalentado**) se recircula para que se transforme en la corriente ascendente de vapor en la columna, y el líquido residual del recalentador se toma como corriente de producto pesado. Las composiciones de las columnas que salen del recalentador cumplen la siguiente relación:

$$\frac{y_B/(1-y_B)}{x_B/(1-x_B)} = 2.25$$

donde y_B y x_B son, respectivamente, las fracciones molares de benceno en las corrientes de vapor y líquido.

(a) Tomando como base una alimentación de 100 moles a la columna, dibuje y marque el diagrama de flujo en su totalidad. Haga el análisis de grados de libertad para cada uno de los cuatro sistemas (proceso total, columna, condensador y recalentador), e identifique un sistema con el cual podría iniciar en forma adecuada el análisis del proceso (uno que tenga cero grados de libertad).

(b) Escriba en orden las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas del diagrama de flujo, y encierre en un círculo la variable que despejaría en cada ecuación. No haga cálculos todavía.

(c) Calcule el contenido molar de los productos ligero y pesado, la fracción molar de benceno en el producto pesado, y el porcentaje de recuperación de tolueno en este último (100 × moles de tolueno recuperados/mol de tolueno en la alimentación).

4.32. El jugo de naranja fresco contiene 12.0% por peso de sólidos y el resto es agua, y el jugo de naranja concentrado contiene 42.0% por peso de sólidos. Al principio se usaba un solo proceso de evaporación para concentrarlo, pero los constituyentes volátiles del jugo escapaban con el agua, y el concentrado

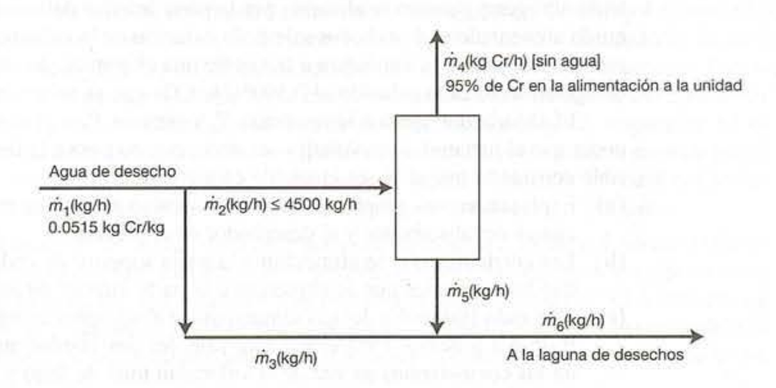
perdía sabor. El proceso actual resuelve este problema derivando (*bypass*) una fracción del jugo fresco antes del evaporador. El jugo que entra al evaporador se concentra hasta 58% por peso de sólidos y la corriente de producto del evaporador se mezcla con la corriente derivada de jugo fresco hasta que se logra la concentración final deseada.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo de este proceso, ignorando la vaporización de cualquier otro componente del jugo que no sea agua. Primero compruebe que el subsistema que contiene el punto donde se separa la corriente de derivación de la alimentación del evaporador tiene un grado de libertad. (Si piensa que tiene cero grados, trate de determinar las variables desconocidas asociadas con este sistema). Después, haga el análisis de grados de libertad para el sistema total, el evaporador y el punto de mezcla de la corriente derivada y el producto del evaporador, y escriba en orden las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas de las corrientes. Encierre en un círculo la variable que despejaría en cada ecuación, pero no haga ningún cálculo.

(b) Estime la cantidad de producto (concentrado al 42%) obtenido por cada 100 kg de jugo fresco alimentados al proceso y la fracción de la alimentación que se desvía del evaporador.

(c) La mayoría de los ingredientes volátiles que dan sabor al concentrado están en el jugo fresco que se desvía del evaporador. Se podrían obtener más de estos ingredientes en el producto final evaporando (digamos) hasta 90% de sólidos en lugar de 58%; entonces se podría hacer una derivación mayor de jugo fresco y lograr así un producto aun más sabroso. Sugiera los posibles inconvenientes de esta propuesta.

4.33 El agua de desecho de una planta de acabado de metales contiene un corriente con 5.15% por peso de cromo, Cr. La corriente de desecho se alimenta a una unidad de tratamiento que elimina 95% del cromo en la alimentación y lo recircula a la planta. La corriente de líquido residual que sale de la unidad de tratamiento se envía a una laguna de desechos. La unidad de tratamiento tiene una capacidad máxima de 4500 kg de agua de desecho/h. Si el agua de desecho sale de la planta de acabado a mayor velocidad que la capacidad de la unidad de tratamiento, el exceso (cualquier cantidad superior a 4500 kg/h) se deriva de la unidad, se mezcla con el líquido residual que sale de la unidad, y la corriente combinada pasa a la laguna de desechos.



(a) Sin suponer una base de cálculo, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso.

(b) El agua de desecho sale de la planta de acabados a una velocidad de $\dot{m}_1 = 6000$ kg/h. Calcule la velocidad de flujo del líquido hacia la laguna, $\dot{m}_6$(kg/h), y la fracción másica de Cr en este líquido, x_6(kg Cr/kg).

(c) Calcule la velocidad de flujo del líquido hacia la laguna y la fracción másica de Cr en este líquido para $\dot{m}_1$ variando desde 1000 kg/h hasta 10,000 kg/h por incrementos de 1000 kg/h. Trace una gráfica de x_6 contra $\dot{m}_1$. (*Sugerencia:* utilice una hoja de cálculo.)

(d) La compañía lo contrata como consultor para ayudarles a determinar si deben aumentar la capacidad de la unidad de tratamiento para incrementar la recuperación de cromo. ¿Qué necesitaría saber para hacer esta determinación?

4.34. Se emplea el proceso de evaporación y cristalización descrito en el ejemplo 4.5-2 para obtener sulfato de potasio sólido de una solución acuosa de esta sal. La alimentación fresca al proceso contiene 19.6% por peso de K_2SO_4. La torta de filtración húmeda consta de cristales sólidos de K_2SO_4 y una solución de K_2SO_4 de 40.0% por peso, con una proporción de 10 kg de cristales/kg de solución. El filtrado, que también es una solución al 40.0%, se recircula para unirlo con la alimentación fresca. Un 45% del agua que se alimenta al evaporador se evapora. El evaporador tiene una capacidad máxima de 175 kg de agua evaporada/s.

(a) Suponga que el proceso opera a su capacidad máxima. Dibuje y marque el diagrama de flujo y haga el análisis de grados de libertad para el sistema total, el punto de mezcla de la recirculación con la alimentación fresca, el evaporador y el cristalizador. Después escriba, en un orden eficiente (reduciendo al mínimo las ecuaciones simultáneas), las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas de las corrientes. Encierre en un círculo la variable que despejaría en cada ecuación, pero no haga los cálculos.

(b) Estime la velocidad máxima de producción del K_2SO_4 sólido, la velocidad a la cual debe proporcionarse la alimentación fresca para alcanzar esa velocidad de producción, así como la relación kg recirculados/kg de alimentación fresca.

(c) Calcule la composición y la velocidad de alimentación de la corriente que entra al cristalizador si la escala del proceso se ajusta a 75% de su capacidad máxima.

(d) La torta de filtración húmeda se somete a otra operación después de salir del filtro. Sugiera cuál podría ser. Además, haga una lista de los que cree serían los costos de operación principales de este proceso.

***(e)** Emplee un programa de computadora para resolver las ecuaciones derivadas en el inciso (a). Compruebe que obtiene las mismas soluciones determinadas en el inciso (b).

4.35. En una **torre de absorción** (o **absorbedor**) se pone en contacto un gas con un líquido en condiciones tales, que una o más especies del gas se disuelven en el líquido. En la **torre de agotamiento** (o **desorbedor**) también se pone en contacto un gas con un líquido, pero en condiciones tales que uno o más componentes de la alimentación líquida se desprenden de la solución y salen de la torre junto con el gas.

Un proceso, compuesto por una torre de absorción y otra de agotamiento, se utiliza para separar los componentes de un gas que contiene 30.0 mol% de dióxido de carbono y el resto de metano. Una corriente de este gas se alimenta a la parte inferior del absorbedor. Un líquido que contiene 0.500 mol% de CO disuelto y el balance de metanol se recircula de la parte inferior del desorbedor y se alimenta a la parte superior del absorbedor. El gas producido que sale por la parte superior del absorbedor contiene 1.00 mol% de CO_2 y casi todo el metano alimentado a la unidad. El solvente líquido rico en CO_2 que sale de la parte inferior del absorbedor se alimenta a la parte superior del desorbedor y una corriente de nitrógeno gaseoso se alimenta por la parte inferior del mismo. Noventa por ciento del CO_2 del líquido alimentado al desorbedor sale de la solución en la columna, y la corriente de nitrógeno/CO_2 que sale de ésta pasa a la atmósfera a través de una chimenea. La corriente de líquido que sale de la torre de agotamiento es la solución al 0.500% de CO_2 que se recircula al absorbedor.

El absorbedor opera a temperatura T_a y presión P_a y el desorbedor opera a T_s y P_s. Se puede suponer que el metanol no es volátil —es decir, que no pasa a la fase de vapor en las columnas— y es posible considerar que el N_2 es insoluble en metanol.

(a) Explique, en sus propias palabras, el objetivo general de este proceso de dos unidades y las funciones del absorbedor y el desorbedor en el proceso.

(b) Las corrientes que se alimentan a la parte superior de cada torre tienen algo en común, al igual que las corrientes que se alimentan a la parte inferior de éstas. ¿Qué tienen en común y por qué?

(c) Tomando 100 mol/h del gas alimentado al absorbedor como base, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso. Para el gas que sale del desorbedor, marque las velocidades de flujo molar de los componentes en vez de la velocidad total de flujo y las fracciones molares. Haga el análisis de grados de libertad y escriba en orden las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas de las corrientes, *exceptuando la velocidad de flujo del nitrógeno que entra y sale del desorbedor*. Encierre en un círculo la(s) variable(s) que resolvería en cada ecuación (o conjunto de ecuaciones simultáneas), pero todavía no haga cálculos.

(d) Determine la eliminación fraccionaria de CO_2 en el absorbedor (moles absorbidos/moles en la alimentación gaseosa) y la velocidad de flujo molar y composición del líquido alimentado a la torre de agotamiento.

(e) Calcule la velocidad de alimentación molar de gas al absorbedor necesaria para producir en el absorbedor una velocidad de flujo de producto gaseoso de 1000 kg/h.

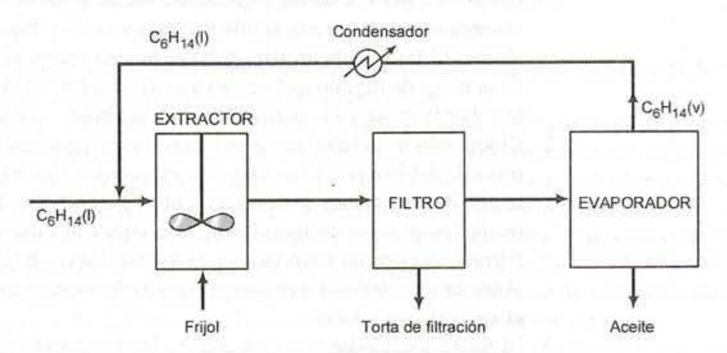
(f) ¿Podría decir si T_s es mayor o menor que T_a? Explique por qué. (*Sugerencia*: piense en lo que ocurre cuando se calienta una bebida carbonatada y lo que desea que ocurra en el desorbedor.) ¿Qué relación guardan P_s y P_a?

(g) ¿Qué propiedades del metanol supone que lo hacen el solvente de elección para este proceso? (En términos más generales, ¿qué buscaría para elegir un solvente para un proceso de absorción-agotamiento destinado a separar un gas de otro?)

---

*Problema de computadora.

4.36. En la producción de un aceite de frijol, que contiene 13.0% por peso de aceite y 87.0% de sólidos, se muelen las semillas y se alimentan a un tanque con agitación (el *extractor*) junto con una corriente de recirculación de *n*-hexano líquido. La proporción de alimentación es 3 kg de hexano/kg de frijol. Las semillas molidas se suspenden en el líquido y casi todo el aceite de éstas se extrae con hexano. El efluente del reactor pasa a un filtro. La torta de filtración contiene 75.0% por peso de sólidos de frijol y el resto de aceite de semilla y hexano, estos dos últimos en la misma proporción a la cual emergen del extractor. La torta de filtración se desecha y el filtrado líquido se alimenta a un evaporador con calentamiento, en el cual se vaporiza el hexano y el aceite permanece como líquido. El aceite se almacena en tambores y se embarca. A continuación, se enfría y condensa el vapor de hexano, y el condensado de hexano líquido se recircula al extractor.



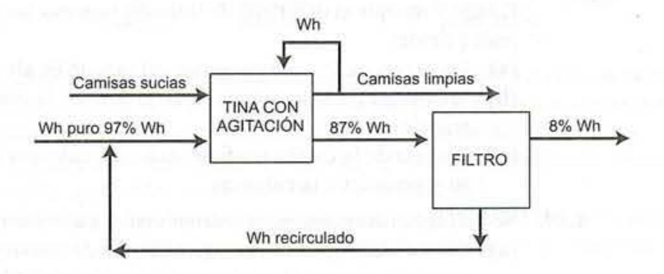
(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, haga el análisis de grados de libertad y escriba en un orden eficiente las ecuaciones que resolvería para determinar todas las variables desconocidas de las corrientes, y encierre en un círculo las variables que despejaría.

(b) Calcule el rendimiento obtenido de aceite de frijol (kg de aceite/kg de frijol alimentado), la alimentación necesaria de hexano fresco (kg de C_6H_{14}/kg de frijol alimentado), y la relación entre la recirculación y la alimentación fresca (kg de hexano recirculado/kg de alimentación fresca).

(c) Se sugiere la posibilidad de agregar un *cambiador de calor* al proceso. Esta unidad de proceso constaría de un paquete de tubos metálicos paralelos contenidos en una coraza externa. El filtrado líquido pasaría del filtro hacia el interior de estos tubos y luego al evaporador. El vapor caliente de hexano fluiría, en su camino del evaporador al extractor, por la coraza, pasando por el exterior de los tubos y calentando el filtrado. ¿Cómo podría reducir los costos de operación el hecho de incluir esta unidad?

(d) Sugiera pasos adicionales para mejorar la economía del proceso.

4.37. El siguiente es el diagrama de proceso del lavado de camisas del Servicio "Burbujas", Su Ropa Limpia en 24 Horas, Inc. Las camisas se remojan en una tina con agitación que contiene el detergente Whizzo (Wh), y después se exprimen y se envían a la fase de enjuague. El detergente sucio se envía a un filtro que retira la mayor parte de la mugre y, una vez limpio, se recircula para unirlo a una corriente de Whizzo puro, y la corriente combinada sirve como alimentación para la tina de lavado.



Datos:

1. Cada 100 lb_m de camisas sucias contienen 2.0 lb_m de suciedad.
2. El lavado elimina 95% de la mugre en las camisas sucias.
3. Por cada 100 lb_m de camisas sucias, salen 25 lb_m de Whizzo con las camisas limpias y se devuelven 22 lb_m a la tina por el proceso de exprimido.
4. El detergente que entra a la tina contiene 97% de Whizzo y el que entra al filtro contiene 87%. La mugre húmeda que sale del filtro contiene 8.0% de Whizzo.

(a) ¿Qué cantidad de Whizzo puro debe proporcionarse por cada 100 lb_m de camisas sucias?
(b) ¿Cuál es la composición de la corriente de recirculación?

4.38. Un fármaco (D) se produce a partir de las hojas de una planta tropical por un proceso de extracción en tres etapas. Se requieren cerca de 1000 kg de hojas para producir 1 kg del fármaco. El solvente para la extracción (S) es una mezcla que contiene 16.5% por peso de etanol (E) y el balance de agua (W). El siguiente proceso se lleva a cabo para extraer el fármaco y recuperar el solvente.

1. Un tanque de mezclado se carga con 3300 kg de S y 620 kg de hojas. Esta mezcla se agita varias horas, durante las cuales una porción del fármaco contenido en las hojas pasa a la solución. Luego, el contenido del mezclador se descarga a través de un filtro. El filtrado líquido, que lleva cerca del 1% de las hojas alimentadas al mezclador, se bombea a través de un tanque de almacenamiento y la torta sólida (hojas agotadas y líquido de arrastre) se envía a un segundo mezclador. El líquido de arrastre tiene la misma composición que el filtrado y una masa igual a 15% de la masa de líquido que se carga al mezclador. El fármaco extraído tiene un efecto insignificante sobre la masa y el volumen total de las hojas agotadas y el filtrado.
2. El segundo mezclador se carga con las hojas agotadas en el primer mezclador y con el filtrado que procede del lote previo en un tercer mezclador. Las hojas se extraen por varias horas más, y el contenido del mezclador se descarga a un segundo filtro. El filtrado, que contiene 1% de las hojas alimentadas al segundo mezclador, se bombea al mismo tanque de almacenamiento que recibió el filtrado del primer mezclador y la torta sólida —hojas agotadas y líquido de arrastre— se envía al tercer mezclador. La masa del líquido de arrastre es 15% de la masa del líquido que se cargó en el segundo mezclador.
3. El tercer mezclador se carga con las hojas agotadas en el segundo mezclador y con 2720 kg del solvente S. El contenido del mezclador se filtra; el filtrado, que contiene 1% de las hojas alimentadas al tercer mezclador, se recircula al segundo mezclador y la torta de filtración sólida se descarta. Como antes, la masa del líquido de arrastre de la torta de filtración sólida es 15% de la masa del líquido que se cargó en el mezclador.
4. El contenido del filtrado del tanque de almacenamiento se filtra para retirar las hojas agotadas que contiene, y la torta de filtración húmeda se comprime para recuperar el líquido de arrastre, el cual se combina con el filtrado. Una cantidad insignificante de líquido queda en la torta húmeda. El filtrado, que contiene D, E y W, se bombea a una unidad de extracción (otro mezclador).
5. En la unidad de extracción, la solución de alcohol-agua-fármaco se pone en contacto con otro solvente (F), que es casi, aunque no del todo, inmiscible con etanol y agua. Básicamente, se extrae todo el fármaco (D) con el segundo solvente, y se separa luego de éste mediante un proceso que no viene al caso describir. El extracto contiene poco etanol y nada de agua. La solución de la cual se extrae el fármaco (el **refinado**) contiene 13.0% por peso de E, 1.5% de F, y 85.5% de W. Se alimenta a una columna de agotamiento para recuperar el etanol.
6. Las alimentaciones a la columna de agotamiento son la solución que se acaba de describir y vapor. Ambas corrientes se alimentan en proporción tal, que la corriente del producto ligero de la columna contiene 20.0% por peso de E y 2.6% de F, y la corriente del producto pesado contiene 1.3% por peso de E y el balance de W.

Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso, tomando como base un lote de hojas procesado. Después calcule:

(a) las masas de los componentes del tanque de almacenamiento del filtrado.
(b) las masas de los componentes D y E en la corriente de extracto que sale de la unidad de extracción.
(c) la masa de la corriente alimentada a la columna de agotamiento y las masas de los productos ligero y pesado de la columna.

4.39. Se hidrogena acetileno para obtener etano. La alimentación al reactor contiene 1.50 mol H_2/mol C_2H_2.

(a) Calcule la proporción estequiométrica de reactivos (mol H_2 que reaccionan/mol C_2H_2 que reaccionan) y la proporción de rendimiento (kmol C_2H_6 formados/kmol H_2 que reacciona).
(b) Determine el reactivo limitante y calcule el porcentaje en exceso del otro reactivo.
(c) Calcule la velocidad másica de alimentación de hidrógeno (kg/s) necesaria para producir 4×10^6 toneladas métricas de etano al año, suponiendo que la reacción es completa y que el proceso opera 24 horas al día, 300 días del año.
(d) Colocar un reactivo en exceso en vez de alimentar los reactivos en proporción estequiométrica tiene una ventaja definida, ¿cuál es? [*Sugerencia:* en el proceso del inciso (c), ¿qué contiene el efluente del reactor y qué debería hacerse antes de vender o usar el etano producido?]

4.40. El amoniaco se quema para formar óxido nítrico en la siguiente reacción:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

(a) Calcule la relación (lb-mol de O_2 que reaccionan/lb-mol de NO formado).

(b) Si se alimenta el amoniaco a un reactor continuo a una velocidad de 100.0 kmol de NH_3/h, ¿qué velocidad de alimentación de oxígeno (kmol/h) correspondería a 40.0% de O_2 en exceso?

(c) Si se alimentan 50.0 kg de amoniaco y 100.0 kg de oxígeno a un reactor intermitente, determine cuál es el reactivo limitante, el porcentaje en exceso del otro reactivo, el grado de avance de la reacción (mol) y la masa de NO producido (kg) si la reacción es completa.

4.41. Una corriente que contiene H_2S y gases inertes y una segunda corriente de SO_2 puro se alimentan a un reactor para recuperación de azufre, donde se lleva a cabo la reacción:

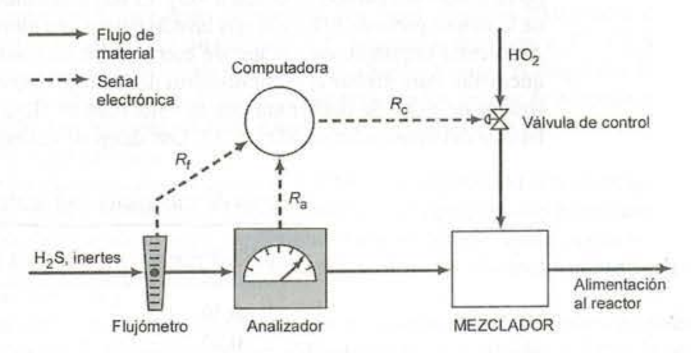
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

Las velocidades de alimentación se ajustan de tal modo que la proporción de H_2S respecto al SO_2 en la alimentación combinada siempre sea estequiométrica.

Durante el funcionamiento normal del reactor fluctúan la velocidad de flujo y la composición de la corriente de alimentación de H_2S. En el pasado, cada vez que cualquier variable cambiaba, era necesario reajustar la velocidad de alimentación de SO_2 mediante una válvula en la línea de alimentación. Un sistema de control fue instalado para automatizar este proceso. La corriente de alimentación de H_2S pasa a través de un flujómetro electrónico que transmite una señal R_f directamente proporcional a la velocidad de flujo molar de la corriente, $\dot{n}_f$. Cuando $\dot{n}_f = 100$ kmol/h, la señal transmitida $R_f = 15$ mV. La fracción molar de H_2S en esta corriente se mide con un detector de conductividad térmica, que transmite una señal R_a. Los datos de calibración del analizador son los siguientes:

R_a(mV)	0	25.4	42.8	58.0	71.9	85.1
x(mol H_2S/mol)	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

El controlador toma como entrada los valores transmitidos de R_f y R_a y calcula y transmite una señal de voltaje R_c a una válvula de control de flujo en la línea de SO_2, la cual se abre y cierra en un grado que depende del valor de R_c. La gráfica de la velocidad de flujo del SO_2, $\dot{n}_c$, contra R_c en coordenadas rectangulares es una línea recta que pasa por los puntos ($R_c = 10.0$ mV, $\dot{n}_c = 25.0$ kmol/h) y ($R_c = 25.0$ mV, $\dot{n}_c = 60.0$ kmol/h).



(a) ¿Por qué sería importante alimentar los reactivos en proporción estequiométrica? (*Sugerencia:* el SO_2 y en particular el H_2S causan contaminación grave.) ¿Cuáles serían varios motivos posibles para automatizar el ajuste de la velocidad de alimentación del SO_2?

(b) Si la primera corriente contiene 85.0 mol% de H_2S y entra a la unidad a una velocidad de $\dot{n}_f = 3.00 \times 10^2$ kmol/h, ¿cuál debe ser el valor de $\dot{n}_c$(kmol SO_2/h)?

(c) Ajuste una función a los datos de calibración del analizador de H_2S para derivar una expresión de x en función de R_a. Compruebe el ajuste graficando la función y los datos de calibración en la misma gráfica.

(d) Derive una fórmula para R_c a partir de los valores especificados de R_f y R_a, utilizando el resultado del inciso (c) en la derivación. (Esta fórmula debe integrarse al controlador.) Pruebe la fórmula con la velocidad de flujo y los datos de composición del inciso (a).

(e) El sistema se instala y se hace operativo y, en determinado momento, la concentración de H_2S en la corriente de alimentación cambia de repente. Se toma una muestra de la mezcla de gas, la cual se analiza poco después y se observa que la relación molar H_2S:SO_2 no guarda la proporción 2:1 necesaria. Señale todas las causas posibles de esta falla aparente del sistema de control.

4.42. La reacción entre el etileno y el bromuro de hidrógeno para formar bromuro de etilo se lleva a cabo en un reactor continuo. Se analiza la corriente de producto y se determina que contiene 51.7 mol% de C_2H_5Br y 17.3% de HBr. La alimentación al reactor sólo contiene etileno y bromuro de hidrógeno. Calcule la fracción de conversión del reactivo limitante y el porcentaje en exceso del otro reactivo. Si la velocidad de flujo molar de la corriente de alimentación es 165 mol/s, ¿cuál es el grado de avance de la reacción? (Indique valor numérico y unidades.)

4.43. En el proceso Deacon para fabricar cloro se hacen reaccionar HCl y O_2 para formar C_{l2} y H_2O. Se alimenta suficiente aire (21 mol% de O_2, 79% de N_2) para dar 35% de oxígeno en exceso y la fracción de conversión del HCl es 85%.

(a) Estime las fracciones molares de los componentes de la corriente de producto usando los balances de especies atómicas en sus cálculos.

(b) Determine de nuevo las fracciones molares de los componentes de la corriente de producto, pero esta vez emplee el grado de avance de la reacción en los cálculos.

(c) Una alternativa para el uso de aire como fuente de oxígeno sería alimentar oxígeno puro al reactor. La corrida con oxígeno impondría un costo adicional significativo al proceso en comparación con la corrida usando aire, pero también ofrece un potencial de ahorro considerable. Especule sobre los posibles costos y ahorros. ¿Qué factor determinaría la mejor manera de realizar el proceso?

4.44. El dióxido de titanio (TiO_2) tiene gran aplicación como pigmento blanco. Se produce a partir de un mineral que contiene ilmenita ($FeTiO_3$) y óxido férrico (Fe_2O_3). El mineral se digiere con una solución acuosa de ácido sulfúrico para producir una solución acuosa de sulfato de titanilo [$(TiO)SO_4$] y sulfato ferroso ($FeSO_4$). Se agrega agua para hidrolizar el sulfato de titanilo a H_2TiO_3, el cual se precipita, y $HsSO_4$. A continuación, se tuesta el precipitado para eliminar el agua y dejar un residuo de dióxido de titanio puro. (En esta descripción se omitieron varios pasos usados para retirar el hierro, en forma de sulfato, de las soluciones intermedias.)

Suponga que un mineral que contiene 24.3% de Ti por masa se digiere con una solución de H_2SO_4 al 80%, suministrada en exceso 50% de la cantidad necesaria para transformar toda la ilmenita en sulfato de titanilo y todo el óxido férrico en sulfato férrico [$Fe_2(SO_4)_3$]. Suponga, además, que en realidad se descompone 89% de la ilmenita. Calcule las masas (kg) de mineral y solución de ácido sulfúrico al 80% que deben alimentarse para producir 1000 kg de TiO_2 puro.

4.45. En una caldera se quema carbón que contiene 5.0% por peso de S a una velocidad de 1250 lb_m/min. Todo el azufre del carbón se oxida a SO_2. El gas producido se envía a una torre lavadora donde se elimina la mayor parte de SO_2, y el gas lavado pasa a una chimenea. Las normas de la Agencia de Protección Ambiental requieren que el gas de combustión no contenga más de 0.018 lb_m de SO_2/lb_m de carbón quemado. Para probar el cumplimiento de la norma, se montan en la chimenea un flujómetro y un analizador de SO_2. Se determina que la velocidad de flujo volumétrico del gas lavado es 2867 ft^3/s, y la lectura del analizador de SO_2 es 37. Los datos de calibración del analizador son los siguientes:

Datos de calibración del analizador de SO_2

$C(gSO_2/m^3$ gas)	Lectura (escala 0-100)
0.30	10
0.85	28
2.67	48
7.31	65
18.2	81
30.0	90

(a) Determine la ecuación que relaciona la concentración de SO_2 en lb_m/ft^3 con la lectura del analizador.

(b) ¿Cumple el proceso con las normas de la APA?

(c) ¿Qué porcentaje del SO_2 producido en el horno se retira en la torre lavadora?

(d) Una antigua norma de la APA fijó un límite en la fracción molar de SO_2 del gas que emerge de la chimenea (al contrario de la cantidad de SO_2 emitida por masa de carbón quemado), pero se encontró un método para liberar grandes cantidades de SO_2 de las chimeneas sin violar este reglamento. Especule sobre cuál fue el método para evadir los reglamentos anteriores. (*Sugerencia:* implicaba una segunda corriente de alimentación a la base de la chimenea.) ¿Por qué dejó de funcionar este método cuando las nuevas normas entraron en vigor?

4.46. La reacción de fase gaseosa entre metanol y ácido acético para formar acetato de metilo y agua

$$\underset{(A)}{CH_3OH} + \underset{(B)}{CH_3COOH} \rightleftharpoons \underset{(C)}{CH_3COOCH_3} + \underset{(D)}{H_2O}$$

se lleva a cabo en un reactor intermitente y procede hasta el equilibrio. Cuando la mezcla de reacción alcanza el equilibrio, las fracciones molares de las cuatro especies reactivas satisfacen la relación:

$$\frac{y_C y_D}{y_A y_B} = 4.87$$

(a) Suponga que la alimentación al reactor consiste en n_{A0}, n_{B0}, n_{C0}, n_{D0} y n_{I0} gramos-mol de A, B, C, D y un gas inerte, I, respectivamente. Sea ξ(mol) el grado de avance de la reacción. Escriba expresiones para los gramos-mol de cada especie reactiva en el producto final, $n_A(\xi)$, $n_B(\xi)$, $n_C(\xi)$ y $n_D(\xi)$. Después, use estas expresiones y la relación de equilibrio dada y derive una ecuación para ξ_e, el grado de avance de la reacción en el equilibrio, en términos de $n_{A0},..., n_{I0}$. (Vea el ejemplo 4.6-2.)

(b) Si la alimentación al reactor contiene cantidades equimolares de metanol y ácido acético y ninguna otra especie, calcule la fracción de conversión en el equilibrio.

(c) Se desea producir 70 mol de acetato de metilo comenzando con 80 mol de ácido acético. Si la reacción procede hasta el equilibrio, ¿cuánto metanol debe alimentarse? ¿Cuál es la composición del producto final?

(d) Si deseara efectuar el proceso del inciso (b) o del (c) a nivel comercial, ¿qué necesitaría saber además de la composición en el equilibrio para determinar si el proceso sería redituable? (Mencione varios factores.)

4.47. A presiones bajas o moderadas, el estado de equilibrio de la reacción del cambio agua-gas

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

se describe en forma aproximada por la relación

$$\frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = K_e(T) = 0.0247 \ \exp[4020/T(K)]$$

donde T es la temperatura del reactor, K_e es la constante de equilibrio de la reacción y y_i es la fracción molar de la especie i del contenido del reactor en el equilibrio.

La alimentación a un reactor de cambio por lotes contiene 20.0 mol% de CO, 10.0% de CO_2, 40.0% de agua, y el balance es un gas inerte. El reactor se mantiene a $T = 1123$ K.

(a) Tome como base 1 mol de alimentación, y dibuje y marque el diagrama de flujo. Haga el análisis de grados de libertad para el reactor, basándose en los grados de reacción y úselo para probar que tiene suficiente información para determinar la composición de la mezcla de reacción en el equilibrio. No haga cálculos.

(b) Calcule los moles totales de gas en el reactor en el equilibrio (si tarda más de 5 segundos quizá no ha comprendido) y después la fracción molar en el equilibrio del hidrógeno en el producto. (*Sugerencia:* comience por escribir expresiones para los moles de cada especie en el gas producido en términos del grado de avance de la reacción y luego escriba expresiones para las fracciones molares de las especies.)

(c) Suponga que se toma una muestra de gas del reactor, se analiza poco después del arranque, y la fracción molar de hidrógeno es muy diferente del valor calculado. Sobre la base de que no se cometieron errores de cálculo ni de medición, ¿cuál sería una explicación probable para la discrepancia entre el rendimiento de hidrógeno calculado y el medido?

***(d)** En una hoja de cálculo escriba como entradas la temperatura del reactor y las fracciones molares de los componentes de la alimentación x_{CO}, x_{H_2O}, y x_{CO_2} (suponga que no se alimenta hidrógeno) y calcule la fracción molar y_{H_2} en el gas producido cuando se alcanza el equilibrio. Los encabezados de las columnas de la hoja de cálculo deben ser

```
T    x(CO)    x(H20)    x(CO2)    Ke    ...    y(H2)
```

Las columnas entre Ke y $y(H_2)$ pueden contener cantidades intermedias en el cálculo de y_{H_2}. Pruebe primero su programa para las condiciones del inciso (a) y verifique que sea correcto. Después pruebe diversos valores de las variables de entrada y saque conclusiones sobre las condiciones (temperatura del reactor y composición de la alimentación) que maximizan el rendimiento de hidrógeno en el equilibrio.

*Problema de computadora.

4.48. El metanol se forma a partir de monóxido de carbono e hidrógeno mediante la reacción en fase gaseosa

$$\underset{(A)}{CO} + \underset{(B)}{2H_2} \rightleftharpoons \underset{(C)}{CH_3OH}$$

Las fracciones molares de las especies reactivas en el equilibrio satisfacen la relación

$$\frac{y_C}{y_A y_B^2} \frac{1}{P^2} = K_e(T)$$

donde P es la presión total (atm), K_e es la constante de equilibrio de la reacción (atm^{-2}) y T es la temperatura (K). La constante de equilibrio K_e es 10.5 a 373 K y 2.316×10^{-4} a 573 K. La gráfica semilogarítmica de K_e (en escala logarítmica) contra $1/T$ (en escala rectangular) es casi lineal entre $T = 300$ K y $T = 600$ K.

(a) Derive una fórmula para $K_e(T)$, y úsela para demostrar que $K_e(450\text{K}) = 0.0548$ atm^{-2}.

(b) Escriba expresiones para n_A, n_B y n_C (gramos-mol de cada especie) y luego para y_A, y_B y y_C en términos de n_{A0}, n_{B0}, n_{C0} y ξ, el grado de avance de la reacción molar. Después, derive una ecuación donde sólo aparezcan n_{A0}, n_{B0}, n_{C0}, P, T y ξ_e, donde ξ_e (mol) es el valor del grado de avance de la reacción en el equilibrio.

(c) Suponga que comienza con cantidades equimolares de CO y H_2 y nada de CH_3OH, y la reacción procede hasta el equilibrio a 423 K y 2.00 atm. Calcule la composición molar del producto (y_A, y_B y y_C) y la fracción de conversión de CO.

***(d)** Escriba un conjunto de ecuaciones para y_A, y_B, y_C y f_A (la fracción de conversión de CO) en términos de y_{A0}, y_{B0}, T y P (la temperatura y presión del reactor en el equilibrio). Introduzca las ecuaciones a un programa de computadora para resolverlas. Pruebe el programa corriéndolo con las condiciones del inciso (c) y después empléelo para determinar los efectos sobre f_A (aumento, disminución o ninguno) de incrementar, por separado, (i) la fracción de CO en la alimentación, (ii) la fracción de CH_3OH en la alimentación, (iii) la temperatura, y (iv) la presión.

***(e)** Escriba un programa de computadora tomando como entrada y_{AO}, y_{BO}, T y P (la temperatura y presión del reactor en el equilibrio) y para calcular e imprimir y_A, y_B, y_C y f_A (la fracción de conversión del CO). Pruebe su programa con los datos del inciso (c). [*Sugerencia:* escriba las relaciones de equilibrio derivadas en el inciso (b) como una ecuación cúbica en ξ_e y aplique la regla de Newton —Apéndice A.2— para obtener la solución.]

4.49. Metano y oxígeno reaccionan en presencia de un catalizador para dar formaldehído. En una reacción paralela, el metano se oxida a dióxido de carbono y agua:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$$
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

La alimentación del reactor contiene cantidades equimolares de metano y oxígeno. Suponga como base una alimentación de 100 mol/s.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo. Use el análisis de grados de libertad basado en el grado de avance de la reacción para determinar cuántas variables de proceso deben especificarse para calcular los valores de las variables restantes.

(b) Use la ecuación 4.6-6 para derivar las expresiones de las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto en términos de los dos grados de avance de la reacción, ξ_1 y ξ_2.

(c) La fracción de conversión del metano es 0.900 y la fracción de rendimiento del formaldehído es 0.855. Calcule la composición molar de la corriente de salida del reactor y la selectividad de producción de formaldehído en relación con la producción de dióxido de carbono.

4.50. El etano se clora en un reactor continuo:

$$C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$$

Parte del monocloroetano que se produce se clora aún más por una reacción secundaria indeseable:

$$C_2H_5Cl + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + HCl$$

(a) Suponiendo que el objetivo principal sea maximizar la selectividad de producción de monocloroetano respecto de la producción de dicloroetano, ¿diseñaría el reactor para que realizara una conversión alta o baja de etano? Explique su respuesta. (*Sugerencia:* si el contenido del reactor permaneciera en éste el tiempo suficiente para que se consumiera la mayor parte de etano en la alimentación, ¿cuál sería el principal constituyente del producto?) ¿Qué pasos adicionales con seguridad se llevarían a cabo para que el proceso fuera razonable desde el punto de vista económico?

*Problema de computadora.

(b) Tome como base una producción de 100 mol de C_2H_5Cl. Suponga que la alimentación contiene sólo etano y cloro, y que se consume todo el cloro. Haga un análisis de grados de libertad basado en los balances de las especies atómicas.

(c) El reactor está diseñado para dar una conversión de 15% de etano y una selectividad de 14 mol C_2H_5Cl/mol $C_2H_4Cl_2$, con una cantidad insignificante de cloro en el gas producido. Calcule la proporción de alimentación (mol Cl_2/mol C_2H_6) y la fracción de rendimiento del monocloroetano.

(d) Suponga que el reactor se construye y arranca, y la conversión es sólo de 14%. El análisis cromatográfico muestra que no hay Cl_2 en el producto, sino otra especie de mayor peso molecular que el del dicloroetano. Dé una explicación posible para estos resultados.

4.51. El etanol se produce en forma comercial por la hidratación de etileno

$$C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$$

Parte del producto se transforma en éter dietílico por la siguiente reacción secundaria:

$$2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$$

La alimentación al reactor contiene etileno, vapor y un gas inerte. Se analiza una muestra del gas efluente del reactor y se determina que contiene 43.3 mol% de etileno, 2.5% de etanol, 0.14% de éter, 9.3% de productos inertes, y el balance de agua.

(a) Tome como base 100 mol de gas efluente, dibuje y marque el diagrama de flujo, y haga el análisis de grados de libertad basado en las especies atómicas para probar que el sistema tiene cero grados de libertad.[7]

(b) Calcule la composición molar de la alimentación al reactor, el pocentaje de conversión del etileno, la fracción de rendimiento del etanol, y la selectividad de producción de este último en relación con la producción de éter.

(c) El porcentaje de conversión del etileno que calculó debe ser muy bajo. ¿Por qué cree que el reactor debe diseñarse para que consuma tan poco reactivo? (*Sugerencia:* si la mezcla de reacción permaneciera el tiempo suficiente en el reactor como para consumir casi todo el etileno, ¿cuál cree que probablemente sería el principal constituyente producido?) ¿Qué pasos adicionales del proceso es posible que se lleven a cabo corriente abajo del reactor?

4.52. El fluoruro de calcio sólido (CaF_2) reacciona con ácido sulfúrico para formar sulfato de calcio sólido y fluoruro de hidrógeno gaseoso. Después, el HF se disuelve en agua para formar ácido fluorhídrico. El mineral de fluorita es una fuente de fluoruro de calcio, que contiene 96.0% por peso de CaF_2 y 4.0% de SiO_2.

En un proceso típico de manufactura de ácido fluorhídrico se hace reaccionar al mineral fluorita con 93% por peso de ácido sulfúrico acuoso, el cual se suministra en exceso del 15% respecto a la cantidad estequiométrica. Noventa y cinco por ciento del mineral se disuelve en el ácido. Parte del HF formado reacciona con el sílice disuelto en la reacción

$$6\ HF + SiO_2\ (acuoso) \rightarrow H_2SiF_6(s) + 2\ H_2O(l)$$

El fluoruro de hidrógeno que sale del reactor se disuelve después en suficiente agua para producir ácido fluorhídrico al 60.0% por peso. Calcule la cantidad de mineral de fluorita necesario para producir una tonelada métrica de ácido. *Nota*: algunos de los datos proporcionados no son necesarios para resolver el problema.

4.53. El clorobenceno (C_6H_5Cl), un solvente e intermediario importante en la producción de muchos otros productos químicos, se obtiene burbujeando cloro gaseoso en benceno líquido en presencia de un catalizador de cloruro férrico. En una reacción secundaria indeseable, el producto se clora aún más para dar diclorobenceno, y en una tercera reacción, el diclorobenceno se clora hasta triclorobenceno.

La alimentación a un reactor de cloración consiste en benceno casi puro y cloro gaseoso de grado técnico (98% por peso de Cl_2 y el balance de impurezas gaseosas con peso molecular promedio de 25.0). El líquido que sale del reactor contiene 65.0% por peso de C_6H_6, 32.0% por peso de C_6H_5Cl, 2.5% por peso de $C_6H_4Cl_2$ y 0.5% por peso de $C_6H_3Cl_3$. El gas de salida sólo contiene HCl y las impurezas que entraron con el cloro.

(a) Desea determinar (i) el porcentaje en exceso de benceno que se alimenta, (ii) la fracción de conversión del benceno, (iii) la fracción de rendimiento de monoclorobenceno, y (iv) la relación de masa de gas de alimentación respecto del líquido de alimentación. Compruebe, sin realizar cálculos, que tiene suficiente información sobre el proceso para determinar estas cantidades.

[7] Es probable que su primer intento dé GL = −1, lo cual significa que: (i) contó un balance independiente de más, o (ii) olvidó marcar alguna variable desconocida, o (iii) el enunciado del problema contiene una especificación redundante —y quizá inconsistente— de una variable de proceso. Compruebe que en realidad el inciso (i) es el acertado. (Repase la definición de balances independientes en la sección 4.7b.)

(b) Lleve a cabo los cálculos.

(c) ¿Por qué se alimenta benceno en exceso y se mantiene baja la fracción de conversión?

(d) ¿Qué se podría hacer con el efluente gaseoso?

(e) Es posible usar cloro 99.9% puro ("grado reactivo") en lugar del de grado técnico que se usa en el proceso. ¿Por qué es probable que no se haga esto? ¿En qué condiciones sería necesario emplear reactivos de pureza extrema para un proceso comercial? (*Sugerencia:* considere los posibles problemas asociados con las impurezas de los reactivos de grado técnico.)

***4.54.** Las dos reacciones siguientes se llevan a cabo en un reactor en fase gaseosa:

$$2\,CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$
$$\text{(A)} \qquad \text{(B)} \quad \text{(C)}$$

$$O_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NO$$
$$\text{(C)} \quad \text{(D)} \qquad \text{(E)}$$

Si el sistema alcanza el equilibrio a 3000 K y 1 atm, las fracciones molares de los gases producidos cumplen con las relaciones

$$\frac{y_B^2 y_C}{y_A^2} = 0.1071 \qquad \frac{y_E^2}{y_C y_D} = 0.01493$$

(a) Sea n_{A0}..., n_{E0} el número inicial de gramos-mol de cada especie y ξ_{e1} y ξ_{e2} los grados de las reacciones 1 y 2, respectivamente, en el equilibrio (vea la ecuación 4.6-6). Derive expresiones para las fracciones molares $y_A, y_B,..., y_E$ en términos de $n_{A0}, n_{B0},..., n_{E0}, \xi_{e1}$ y ξ_{e2}. Después, sustitúyalas en las relaciones de equilibrio para derivar dos ecuaciones simultáneas para los dos grados de avance de la reacción.

(b) Un tercio de un gramo-mol de CO_2, de O_2 y de N_2 se carga a un reactor intermitente y el contenido de éste se equilibra a 3000 K y 1 atm. Sin efectuar cálculos, compruebe que cuenta con suficientes datos para determinar las fracciones molares de los componentes del contenido del reactor en el equilibrio.

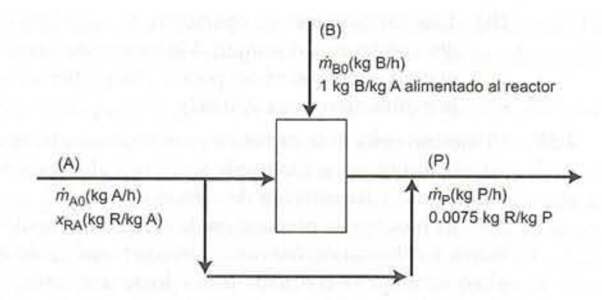
(c) Haga los cálculos del inciso (b) usando (i) un programa para resolver ecuaciones o (ii) una hoja de cálculo que implemente el método de Newton-Raphson descrito en la sección A.2i del Apéndice A. Si emplea la hoja de cálculo, suponga valores iniciales de 0.1 para ξ_{e1} y ξ_{e2} y efectúe iteraciones hasta que los estimados sucesivos de estos valores difieran por menos de 0.1%.

(d) Escriba un programa de computadora para implementar el procedimiento de Newton-Raphson del inciso (c) para una composición inicial arbitraria. El programa debe tomar los valores de entrada n_{A0}, n_{B0}, n_{C0}, n_{D0} y n_{E0}, y calcular los moles totales y las fracciones molares de cada especie en el equilibrio, deteniéndose cuando los valores de ξ_{e1} y ξ_{e2} cambien cada uno menos de 0.001% de una iteración a la siguiente. Corra el programa con las siguientes mezclas de alimentación:

n_{A0}	n_{B0}	n_{C0}	n_{D0}	n_{E0}
1/3	0	1/3	1/3	0
0	1/3	1/3	1/3	0
1/2	0	0	0	1/2
1/5	1/5	1/5	1/5	1/5

4.55. El intermediario (A) de un proceso farmacéutico continuo de manufactura contiene hasta 10% por peso del ingrediente R [fracción másica x_{RA}(g R/g A)]. El intermediario se somete a un paso de reacción en el cual la conversión de R es 99%. El producto final (P) debe contener 0.75% por peso de R. Para lograr esto, una fracción del A que se alimenta al proceso se deriva del reactor y se combina con la corriente de producto que sale de éste para dar P. Una segunda corriente de alimentación (B), sin R, entra al reactor junto con el A que no se deriva. Las velocidades de flujo másico de A y B que entran al *reactor* (no al proceso) son iguales.

---
*Problema de computadora.



(a) Sin tomar una base de cálculo, dibuje y marque el diagrama de flujo y pruebe que el proceso tiene dos grados de libertad. (Tenga cuidado al contar los balances permitidos en el punto de separación de la corriente antes del reactor.)

(b) Suponga que se conocen la velocidad de producción del producto final, $\dot{m}_P$, y la fracción másica de R en la alimentación de proceso, x_{RA}. Escriba un conjunto de ecuaciones que puedan resolverse para las velocidades $\dot{m}_{A0}$ (kg/h) y $\dot{m}_{B0}$ (kg/h) a las cuales deben alimentarse A y B al *proceso* (no al reactor), y para la fracción de la alimentación de proceso, f(kg derivados/kg de alimentación fresca), que debe derivarse para lograr la fracción másica deseada de R en el producto final (0.0075 kg R/kg P). No realice cálculos numéricos.

(c) Suponga que $\dot{m}_P = 4850$ kg P/h y $x_{RA} = 0.0500$ kg R/kg A. Calcule $\dot{m}_{A0}$, $\dot{m}_{B0}$ y f.

***(d)** La velocidad de producción deseada ($\dot{m}_P$) y la fracción másica de R en la alimentación (x_{RA}) varían de un día para otro. Emplee un programa de resolución de ecuaciones como E-Z Solve para definir. Aplíquelo para generar una gráfica de f contra x_{RA} para $\dot{m}_P = 4850$ kg/h y valores de x_{RA} que varíen entre 0.002 y 0.10. Pruebe que se obtendrá la misma curva sin importar el valor de $\dot{m}_P$.

4.56. Se emplea un reactor catalítico para producir formaldehído a partir de metanol por la reacción

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$$

Se logra una conversión en un paso de 60.0% en el reactor. El metanol del producto del reactor se separa del formaldehído y el hidrógeno por un proceso de unidades múltiples. La velocidad de producción del formaldehído es 900.0 kg/h,

(a) Calcule la velocidad de alimentación de metanol que se requiere en el proceso (kmol/h) si no hay recirculación.

(b) Suponga que el metanol recuperado se recircula al reactor y la conversión en un paso sigue siendo de 60%. Compruebe, sin realizar cálculos, que posee suficiente información para determinar la velocidad de alimentación fresca de metanol que se requiere (kmol/h) y las velocidades (kmol/h) a las cuales este alcohol entra y sale del reactor. Después haga los cálculos.

(c) La conversión en un paso en el reactor, X_{sp}, afecta el costo del reactor (C_r) y el proceso de separación y de la línea de recirculación (C_s). ¿Qué efecto esperaría que tuviera un incremento de X_{sp} en cada uno de estos costos para obtener una velocidad de producción fija de formaldehído? (*Sugerencia:* para lograr una conversión de 100% en un solo paso se necesitaría un reactor infinitamente grande, y al reducir la conversión en un solo paso surge la necesidad de procesar mayores cantidades del fluido a través de las unidades de proceso y la línea de recirculación.) ¿Qué forma esperaría de una gráfica de ($C_r + C_s$) contra X_{sp}? ¿Qué cree que significa la especificación de diseño $X_{sp} = 60\%$?

4.57. Se produce metanol haciendo reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno. La corriente de alimentación fresca que contiene CO y H_2 se une a la corriente de recirculación y la corriente combinada se alimenta a un reactor. La corriente de salida del reactor fluye a velocidad de 350 mol/min y contiene 10.6% por peso de H_2, 64.0% por peso de CO y 25.4% por peso de CH_3OH. (Observe que éstos son porcentajes en masa, no porcentajes molares.) Esta corriente entra a un enfriador donde la mayor parte del metanol se condensa. El metanol líquido condensado se retira como producto, y la corriente de gas que sale del condensador —la cual contiene CO, H_2 y 0.40 mol% de vapor de CH_3OH sin condensar— se recircula y combina con la alimentación fresca.

(a) Sin hacer cálculos, pruebe que tiene suficiente información para determinar (i) las velocidades de flujo molar de CO y H_2 en la alimentación fresca, (ii) la velocidad de producción del metanol líquido, y (iii) la conversión en un paso y la conversión total de monóxido de carbono. Después realice los cálculos.

---
*Problema de computadora.

(b) Tras varios meses de operación, la velocidad de flujo del metanol líquido que sale del condensador comienza a disminuir. Mencione por lo menos tres posibles explicaciones para este comportamiento e indique cómo podría comprobar su validez. (¿Qué mediría y qué esperaría encontrar si la explicación fuera válida?)

4.58. El metano reacciona con cloro para producir cloruro de metilo y cloruro de hidrógeno. Una vez formado, el cloruro de metilo puede sufrir una cloración más amplia para dar cloruro de metileno (CH_2Cl_2), cloroformo y tetracloruro de carbono.

El proceso de producción de cloruro de metilo consta de reactor, condensador, columna de destilación y columna de absorción. Una corriente gaseosa que contiene 80.0 mol% de metano y el balance de cloro se alimenta al reactor, donde logra una conversión cercana a 100% de cloro en un paso; la proporción molar entre cloruro de metilo y cloruro de metileno en el producto es 5:1, y se forman cantidades despreciables de cloroformo y tetracloruro de carbono. La corriente de producto fluye al condensador. De éste emergen dos corrientes: el condensado líquido, que contiene casi todo el cloruro de metilo y el cloruro de metileno del efluente del reactor, y un gas que contiene metano y cloruro de hidrógeno. El condensado pasa a la columna de destilación donde se separan las dos especies componentes. El gas que sale del condensador fluye a la columna de absorción donde entra en contacto con una solución acuosa. La solución absorbe prácticamente todo el HCl y nada de CH_4 de la alimentación. El líquido que sale del absorbedor se bombea a otro sitio de la planta para seguirlo procesando, y el metano se recircula y se une con la alimentación fresca (una mezcla de metano y cloro). La corriente combinada se alimenta al reactor.

(a) Elija una cantidad de alimentación del reactor como base de cálculo, dibuje y marque el diagrama de flujo y determine los grados de libertad para el proceso total, cada unidad y los puntos de mezcla de corrientes. Después escriba en orden las ecuaciones que emplearía para calcular la velocidad de flujo molar y la composición molar de la alimentación fresca, la velocidad a la cual se debe retirar el HCl en el absorbedor, la velocidad de producción del cloruro de metilo y la velocidad de flujo molar del sistema de reciclado. No haga cálculos.

(b) Determine las cantidades que se especifican en el inciso (a), ya sea a mano o con un programa para resolver ecuaciones.

(c) ¿Cuáles son las velocidades de flujo molar, las composiciones de la alimentación fresca y la corriente de recirculación que se requieren para lograr una velocidad de producción de cloruro de metilo de 1000 kg/h?

4.59. El óxido de etileno se produce por oxidación catalítica del etileno:

$$2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O$$

Una reacción indeseable que compite con ella es la combustión del etileno:

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

La alimentación al reactor (*no* la alimentación fresca al proceso) contiene 3 moles de etileno por mol de oxígeno. La conversión de etileno en un paso es de 20% y por cada 100 moles de etileno consumidos en el reactor, salen de éste 90 moles de óxido de etileno como producto. Un proceso de unidades múltiples se usa para separar los productos: el etileno y el oxígeno se recirculan al reactor, el óxido de etileno se vende como producto, y el dióxido de carbono y el agua se desechan.

(a) Suponga como base de cálculo una cantidad de la corriente de alimentación al reactor, dibuje y marque el diagrama de flujo, haga el análisis de grados de libertad, y escriba las ecuaciones que emplearía para calcular (i) las velocidades de flujo molar del etileno y el oxígeno en la alimentación fresca, (ii) la velocidad de producción del óxido de etileno, y (iii) la conversión total del etileno. No realice cálculos.

(b) Determine las cantidades que se especifican en el inciso (a), ya sea a mano o con un programa para resolver ecuaciones.

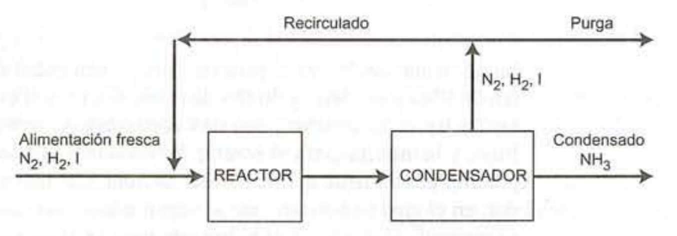
(c) Calcule las velocidades de flujo molar del etileno y oxígeno en la alimentación fresca que se requieren para producir 1 ton por hora de óxido de etileno.

4.60. Se sintetiza metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno en un reactor catalítico. La alimentación fresca al proceso contiene 32.0 mol% de CO, 64.0% de H_2 y 4.0% de N_2. Esta corriente se mezcla con una de recirculación en una proporción de 5 mol de recirculación/1 mol de alimentación fresca para producir la alimentación al reactor, la cual contiene 13.0 mol% de N_2. En el reactor se logra una conversión baja en un paso. El efluente de dicho reactor pasa a un condensador del cual emergen dos corrientes: una de producto líquido que contiene casi todo el metanol formado en el reactor, y otra de gas que contiene todo el CO, H_2 y N_2 que salen de este último. La corriente de gas se divide en dos fracciones: una se retira del proceso como purga, y la otra es la recirculación que se combina con la alimentación fresca al reactor.

(a) Para una base de alimentación fresca de 100 mol/h, calcule la velocidad de producción del metanol (mol/h), la velocidad de flujo molar y la composición del gas de purga, y las conversiones en un paso y total.

(b) Explique, en forma breve y con sus propias palabras, el motivo para incluir (i) la corriente de recirculación y (ii) la corriente de purga en el diseño del proceso.

4.61. La alimentación fresca a un proceso para producir amoniaco contiene nitrógeno e hidrógeno en proporción estequiométrica, y un gas inerte (I). La alimentación se combina con una corriente de recirculación que contiene las mismas tres especies, y esta corriente combinada se alimenta a un reactor donde se logra una conversión baja del nitrógeno en un paso. El efluente del reactor pasa a un condensador. La corriente líquida que contiene casi todo el amoniaco formado en el reactor y la de gas compuesta por los productos inertes y el nitrógeno sin reaccionar salen del condensador. La corriente de gas se divide en dos fracciones de la misma composición: una se retira del proceso como corriente de purga y la otra es la de recirculación que se combina con la alimentación fresca. *En todas las corrientes que contienen nitrógeno e hidrógeno, ambas especies se encuentran en proporción estequiométrica.*



(a) Sea x_{I0} la fracción molar de productos inertes en la alimentación fresca, f_{sp} la conversión en un paso de nitrógeno (e hidrógeno) en el reactor, y y_p la fracción de gas que sale del condensador que se purga (mol purgados/mol totales). Tomando como base 1 mol de alimentación fresca, dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo, incorporando, en el mayor grado posible, x_{I0}, f_{sp} y y_p en el marcado. Después, suponiendo que se conocen los valores de estas tres variables, escriba un conjunto de ecuaciones para los moles totales que se alimentan al reactor (n_r), los moles de amoniaco producidos (n_p) y la conversión total de nitrógeno (f_{ov}). Cada ecuación sólo debe incluir una variable desconocida, la cual debe encerrarse en un círculo.

(b) Resuelva las ecuaciones del inciso (a) para encontrar $x_{I0} = 0.01$, $f_{sp} = 0.20$, y $y_p = 0.10$.

(c) Explique brevemente con sus propias palabras, el motivo de incluir (i) la corriente de recirculación y (ii) la de purga en el diseño de proceso.

***(d)** Escriba un programa de hoja de cálculo para hacer los cálculos del inciso (a) para valores dados de x_{I0}, f_{sp} y y_p. Pruébela con los valores del inciso (b). Después, en las filas sucesivas de la hoja de cálculo, varíe dos o tres veces cada una de las tres variables de alimentación, manteniendo las otras dos constantes. Las seis primeras columnas y las cinco primeras filas de la hoja de cálculo deben tener la siguiente apariencia:

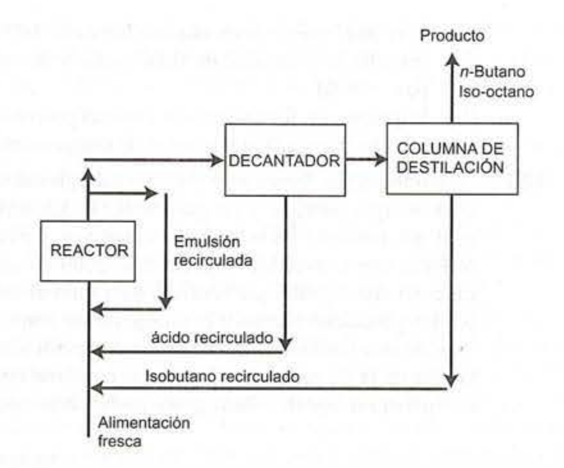
xio	fsp	yp	nr	np	fov
0.01	0.20	0.10			
0.05	0.20	0.10			
0.10	0.20	0.10			
0.01	0.30	0.10			

Resuma los efectos de cambiar cada una de las tres variables de entrada sobre la producción de amoniaco (n_p) y la alimentación al reactor (n_r).

4.62. El isooctano se produce por la reacción de isobutano y butileno en una emulsión con ácido sulfúrico concentrado:

$$i\text{-}C_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow i\text{-}C_8H_{18}$$

*Problema de computadora.



La alimentación fresca al proceso fluye a velocidad de 60,000 kg/h y contiene 25.0 mol% de isobutano, 25.0% de butileno y 50.0% de *n*-butano, el cual es químicamente inerte en este proceso. La alimentación fresca se combina con tres corrientes de recirculación distintas, como se ve en el diagrama de flujo, y la mezcla entra al reactor. Se consume casi todo el butileno que se alimenta a este último. Una porción del efluente del reactor se recircula de nuevo a la entrada de éste y el resto pasa a un decantador, en el cual se permite que se separen las fases acuosa (ácido sulfúrico) y de hidrocarburo. El ácido se recircula al reactor, y el hidrocarburo pasa a una columna de destilación. El destilado ligero de la columna contiene isooctano y *n*-butano, y el destilado pesado que se recircula al reactor sólo contiene isobutano. La corriente que entra al reactor contiene 200 mol de isobutano por mol de butileno y 2 kg de H_2SO_4 (acuoso) al 91% por peso por kg de hidrocarburo. La corriente que se obtiene combinando la alimentación fresca y la recirculación de isobutano contiene 5.0 moles de isobutano por mol de butileno.

Desea determinar la velocidad de flujo molar (kmol/h) de cada componente de la alimentación fresca y de las corrientes de producto, de la emulsión, del isobutano y de la recirculación ácida.

(a) Dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo del proceso, haga el análisis de grados de libertad del proceso total y de los subprocesos, y escriba las ecuaciones que utilizaría para determinar las velocidades de flujo necesarias. (*Sugerencia:* comience calculando la velocidad de flujo molar total de la corriente de alimentación fresca.)

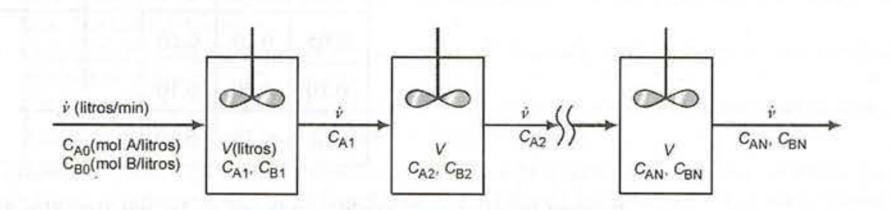
(b) Lleve a cabo los cálculos.

(c) Mencione las suposiciones de este problema que quizá no se cumplan por completo en la práctica.

***4.63.** El acetato de etilo (A) reacciona con hidróxido de sodio (B) formando acetato de sodio y alcohol etílico:

$$\underset{(A)}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{(B)}{NaOH} \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

La reacción se efectúa en estado estacionario en una serie de reactores con tanque de agitación. La salida del *i*-ésimo reactor es la entrada al reactor $(i+1)$. La velocidad de flujo volumétrico entre los reactores es constante, a $\dot{v}$ (L/min), y el volumen de cada tanque es V(L).



Las concentraciones de A y B en la alimentación al primer tanque son C_{A0} y C_{B0} (mol/L). Los tanques tienen suficiente agitación para que su contenido sea uniforme, de modo que C_A y C_B en un tanque son iguales a C_A y C_B en la corriente que sale de él. La velocidad de reacción está dada por la expresión

*Problema de computadora.

$$r\left(\frac{\text{mol A o B que reacciona}}{\text{min}\cdot\text{L}}\right) = kC_AC_B$$

donde k[L/(mol·min)] es la *constante de velocidad de reacción*.

(a) Escriba el balance de materia para A en el i-ésimo tanque; demuestre que el resultado es

$$C_{A,i-1} = C_{Ai} + k\tau C_{Ai}C_{Bi}$$

donde $\tau = V/\dot{v}$ es el *tiempo promedio de residencia* en cada tanque. Después, escriba el balance para B en el i-ésimo tanque y reste los dos balances empleando el resultado para probar que

$$C_{Bi} - C_{Ai} = C_{B0} - C_{A0}, \text{ todas las } i$$

(b) Use las ecuaciones derivadas en el inciso (a) para probar que

$$C_{A,i-1} = C_{Ai} + k\tau C_{Ai}(C_{Ai} + C_{B0} - C_{A0})$$

y a partir de esta relación, derive una ecuación de la forma

$$\alpha C_{Ai}^2 + \beta C_{Ai} + \gamma = 0$$

donde α, β y γ son funciones de k, C_{A0}, C_{B0}, $C_{A,i-1}$, y τ . Luego, escriba la solución de esta ecuación para C_{Ai}.

(c) Elabore una hoja de cálculo o un programa de computadora para calcular N, el número de tanques necesarios para lograr una fracción de conversión $x_{AN} \geq x_{Af}$ en la salida del reactor final. Su programa debe implementar el procedimiento siguiente:

(i) Tomar como entradas los valores de k, $\dot{v}$, V, C_{A0} (mol/L), C_{B0} (mol/L), y x_{Af}.

(ii) Usar la ecuación para C_{Ai} derivada en el inciso (b) para calcular C_{A1}; después, calcular la fracción de conversión de x_{A1}.

(iii) Repetir el procedimiento para calcular C_{A2}, x_{A2}, y luego C_{A3} y x_{A3}, y continuar hasta $x_{Ai} \geq x_{Af}$.

Pruebe el programa suponiendo que la reacción se realizará a una temperatura a la cual k = 36.2 L/(mol·min), y las demás variables del proceso tendrán los valores siguientes:

Concentración de la alimentación: C_{A0} = 5.0 g/L (= ??? mol/L)

C_{B0} = 0.10 molar (= ??? mol/L)

Paso del producto: $\dot{v}$ = 5000 L/min

Volumen del tanque: V = 2000 L

Use el programa para calcular el número de tanques que necesita y la fracción de conversión final para los siguientes valores de la fracción de conversión mínima final deseada: x_{Af}: 0.50, 0.80, 0.90, 0.95, 0.99, 0.999. Describa en forma breve la naturaleza de la relación entre N y x_{Af} y lo que quizá ocurra con el costo del proceso a medida que la fracción de conversión final requerida se aproxime a 1.0. *Sugerencia:* si hace una hoja de cálculo, tendría, en parte, el siguiente aspecto:

Hoja de cálculo del problema 4-63					
k =	36.2	N	gamma	CA(N)	xA(N)
v =	5000	1	−5.670E−02	2.791E−02	0.5077
V =	2000	2	−2.791E−02	1.512E−02	0.7333
CA0 =	0.0567	3	⋮	⋮	⋮
CB0 =	0.1000	⋮	⋮	⋮	⋮
alfa =	14.48	⋮	⋮	⋮	⋮
beta =	1.6270	⋮	⋮	⋮	⋮
		⋮	⋮	⋮	⋮

(d) Suponga que se desea una conversión de 95%. Use su programa para determinar cómo varía el número de tanques necesarios conforme aumenta (i) la constante de velocidad, k; (ii) el paso de producto, $\dot{v}$; y (iii) el volumen del reactor individual, V. Después, explique en forma breve por qué los resultados obtenidos resultan lógicos desde el punto de vista físico.

4.64. Un gas contiene 80.0% por peso de propano, 15.0% por peso de *n*-butano y el balance de agua.

(a) Calcule la composición *molar* de este gas en base húmeda y en base seca, así como la relación (mol H_2O/mol gas seco).

(b) Si se van a quemar 100 kg/h de este combustible con 30% de aire en exceso, ¿qué velocidad de alimentación de aire se requiere (kmol/h)? ¿Cómo cambiaría su respuesta si la combustión sólo se completara en un 75%?

4.65. Cinco litros de *n*-hexano líquido se mezclan con 4 litros de *n*-heptano líquido y se queman con 4000 gramos-mol de aire. No todos los hidrocarburos se queman en el horno y se forman CO y CO_2. Calcule, si es posible hacerlo sin información adicional, el porcentaje de aire en exceso suministrado al horno. Si requiere más datos, indique cuáles son y diga cómo calcularía el porcentaje de aire en exceso.

4.66. Un gas combustible producido por gasificación de carbón se va a quemar con 20% de aire en exceso. El gas contiene 50.0 mol% de nitrógeno y el balance de monóxido de carbono e hidrógeno. Una muestra del gas se hace pasar por un espectrómetro de infrarrojo, el cual registra una señal R que depende de la fracción molar de monóxido de carbono en la muestra, y se obtiene la lectura $R = 38.3$.

Los datos de calibración del analizador son los siguientes:

x(mol CO/mol)	0.05	0.10	0.40	0.80	1.00
R	10.0	17.0	49.4	73.6	99.7

La ley de potencias ($x = aR^b$) debe ser adecuada para ajustar los datos de calibración. Derive la ecuación que relaciona a x y R (usando el método gráfico), y después calcule la velocidad de flujo molar de aire necesaria para una velocidad de alimentación de combustible de 175 kmol/h, suponiendo que el CO y el H_2 se oxidan, pero el N_2 no.

4.67. Un gas natural que contiene una mezcla de metano, etano, propano y butano se quema en un horno con exceso de aire.

(a) Cien kmol/h de un gas que contiene 94.4 mol% de metano, 3.40% de etano, 0.60% de propano y 0.50% de butano se quemará con 17% de aire en exceso. Calcule la velocidad de flujo molar de aire que se requiere.

(b) Sea

$\dot{n}_f$(kmol/h) = velocidad molar del gas combustible

$x_1, x_2, x_3, x_4,$ = las respectivas fracciones molares de metano, etano, propano y butano en el combustible

P_{xs} = porcentaje de aire en exceso

$\dot{n}_a$(kmol/h) = velocidad de flujo molar del aire alimentado al horno

Derive una expresión para $\dot{n}_a$ en términos de las otras variables. Pruebe su fórmula con los resultados del inciso (a).

***(c)** Suponga que la velocidad de alimentación y la composición del gas combustible se someten a variaciones periódicas, y que se va a usar una computadora de control de proceso para ajustar la velocidad de flujo de aire y mantener así un porcentaje constante en exceso. En la línea de gas combustible, un flujómetro electrónico calibrado transmite una señal R_f que es directamente proporcional a la velocidad de flujo ($\dot{n}_f = aR_f$), y una velocidad de flujo de 75.0 kmol/h da una señal $R_f = 60$. La composición del gas combustible se determina mediante un cromatógrafo de gases en línea. Se inyecta una muestra de gas al cromatógrafo (CG) y se registran las señales A_1, A_2, A_3 y A_4, que son directamente proporcionales a los moles respectivos de metano, etano, propano y butano en la muestra. (Suponga la misma constante de proporcionalidad para todas las especies.) La computadora de control procesa estos datos para determinar la velocidad de flujo de aire necesaria y después envía una señal R_a a una válvula de control que está en la línea de aire. La relación entre R_a y la velocidad de flujo de aire resultante, $\dot{n}_a$, es otra proporcionalidad directa, con una señal $R_a = 25$ que da lugar a una velocidad de flujo de aire de 550 kmol/h.

*Problema de computadora.

Haga una hoja de cálculo o un programa de computadora para llevar a cabo las siguientes tareas:

(i) Tomar como entrada el porcentaje en exceso que se desea de los valores de R_f, A_1, A_2, A_3 y A_4.
(ii) Calcular e imprimir $\dot{n}_f$, x_1, x_2, x_3, x_4, $\dot{n}_a$ y R_a.

Pruebe su programa con los datos que se dan más abajo, suponiendo que se requiere 15% de aire en exceso en todos los casos. Después, explore los efectos de las variaciones de P_{xs} y R_f sobre $\dot{n}_a$ para los valores de A_1 – A_4 que se dan en la tercera línea de la tabla de datos. Explique brevemente sus resultados.

R_f	A_1	A_2	A_3	A_4
62	248.7	19.74	6.35	1.48
83	305.3	14.57	2.56	0.70
108	294.2	16.61	4.78	2.11

(d) Por último, suponga que cuando el sistema opera como se describe, el análisis de los gases de combustión indica que la velocidad de alimentación de aire es siempre demasiado alta para alcanzar el porcentaje en exceso especificado. Dé varias explicaciones posibles.

4.68. Se quema butano con aire. No hay monóxido de carbono en los productos.
(a) Haga un análisis de grados de libertad para comprobar que si se especifican los porcentajes de aire en exceso y de conversión del butano es posible determinar la composición molar del gas producido.
(b) Calcule la composición molar del gas producido en cada uno de los tres casos siguientes: (i) se suministra el aire teórico, y hay 100% de conversión de butano; (ii) 20% de aire en exceso y 100% de conversión de butano; y (iii) 20% de aire en exceso y 90% de conversión de butano.

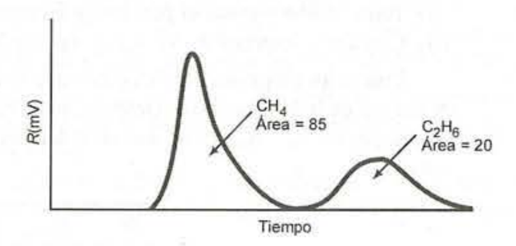
4.69. Una mezcla de 75 mol% de propano y 25 mol% de hidrógeno se quema con 25% de aire en exceso. Se alcanzan fracciones de conversión de 90% del propano y 85% de hidrógeno; del propano que reacciona, 95% da lugar a CO_2 y el balance forma CO. El gas caliente, producto de la combustión, pasa por una caldera donde el calor que se desprende de él convierte en vapor el agua de alimentación de la misma.
(a) Calcule la concentración de CO (ppm) en el gas de combustión.
(b) El CO en el gas de combustión es un contaminante. Su concentración puede reducirse aumentando el porcentaje de aire en exceso que se alimenta al horno. Piense por lo menos en dos costos de hacerlo. (*Sugerencia:* el calor liberado por la combustión se usa para calentar los productos de ésta y entre mayor es la temperatura del producto, más vapor se produce.

4.70. Se quema *n*-pentano con exceso de aire en una cámara de combustión continua.
(a) Un técnico realiza un análisis e informa que el gas producido contiene 0.270 mol% de pentano, 5.3% de oxígeno, 9.1% de dióxido de carbono y el balance de nitrógeno en *base seca*. Tome como base de cálculo 100 mol de gas seco producido, dibuje y marque el diagrama de flujo, realice el análisis de grados de libertad basado en balances de especies atómicas, y demuestre que el sistema tiene –1 grado de libertad. Interprete este resultado.
(b) Use balances para probar que es imposible que los porcentajes reportados sean correctos.
(c) El técnico vuelve a realizar el análisis y reporta nuevos valores de 0.304 mol% de pentano, 5.9% de oxígeno, 10.2% de dióxido de carbono y el balance de nitrógeno. Verifique si este resultado podría ser correcto y, suponiendo que lo es, calcule el porcentaje de aire en exceso que se alimenta al reactor y la fracción de conversión del pentano.

4.71. Se alimenta metanol líquido a un sistema de calefacción a razón de 12.0 L/h y se quema con exceso de aire. Se analiza el gas producido y se determinan los siguientes porcentajes molares en base seca: CH_3OH = 0.45%, CO_2 = 9.03%, y CO = 1.81%.
(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo y verifique que el sistema tenga cero grados de libertad.
(b) Calcule la fracción de conversión del metanol, el porcentaje de aire en exceso que se alimenta, y la fracción molar de agua en el gas producido.
(c) Suponga que los productos de la combustión se liberan directamente a una habitación. ¿Qué problemas potenciales ve en esto y qué soluciones propone?

4.72. Un gas que contienen metano, etano y dióxido de carbono se analiza en un cromatógrafo de gases (CG) y detector de ionización de flama (FID): el CG separa los componentes del gas, y el FID registra señales proporcionales a la cantidad de cada hidrocarburo (excepto el CO_2) en la cámara de la muestra.

Los resultados del FID son los siguientes:



El área debajo de cada pico es proporcional al número de átomos de carbono en la muestra, de modo que 1 mol de etano daría un pico con el doble del área que el que corresponde a 1 mol de metano.

Este combustible se quema con aire en una cámara de combustión continua. Se supone que la relación entre la alimentación molar de aire con respecto al combustible debería ser 7:1, pero sospecha que el flujómetro de aire no funciona bien. Para verificarlo, toma una muestra de 0.50 mol del gas producido y la hace pasar por un condensador, donde se condensa casi toda el agua de la muestra. El condensado (que puede considerarse como agua pura) se pesa y se determina que tiene una masa de 1.134 g. El gas seco que sale del condensador se analiza y se ve que no contiene hidrocarburos ni CO, y que 11.9% es CO_2.

(a) Calcule la composición molar (fracciones molares de los componentes) del gas combustible y el porcentaje de aire en exceso deseado.

(b) Calcule la relación real de alimentación molar de aire respecto al combustible y el porcentaje real de aire en exceso.

4.73. Una mezcla de aire y propano se quema con oxígeno puro. Los productos de combustión contienen 47.4 mol% de H_2O. Después de retirar toda el agua de los productos, el gas residual contiene 69.4 mol% de CO_2 y el balance de O_2.

(a) ¿Cuál es el porcentaje molar de propano en el combustible?

(b) Ahora se sabe que la mezcla combustible puede contener no sólo propano y butano, sino otros hidrocarburos. Lo único seguro es que el combustible no contiene oxígeno. Emplee balances atómicos para calcular la composición molar elemental del combustible a partir del análisis dado de los productos de combustión (es decir, determine los porcentajes molares de C y de H). Pruebe que su solución es consistente con el resultado del inciso (a).

4.74. Se analiza un aceite combustible y se determina que contiene 85.0% por peso de carbono, 12.0% de hidrógeno elemental (H), 1.7% de azufre y el resto de materia no combustible. El aceite se quema con 20.0% de aire en exceso, basándose en la combustión completa del carbono a CO_2, de hidrógeno a H_2O, y de azufre a SO_2. El aceite se quema en su totalidad, pero sólo el 8% del carbono forma CO. Calcule la composición molar del gas de combustión.

4.75. El análisis de cierto carbón indica que contiene 75% por peso de C, 17% de H, 2% de S y el balance de cenizas no combustibles. El carbón se quema a razón de 5000 kg/h, y la velocidad de alimentación de aire al horno es 50 kmol/min. Toda la ceniza y 6% del carbono del combustible salen del horno en forma de escoria fundida; el resto del carbono sale en el gas de combustión como CO y CO_2; el hidrógeno del carbón se oxida a agua, y el azufre sale como SO_2. La selectividad de producción de CO_2 respecto a la de CO es 10:1.

(a) Calcule el porcentaje de aire en exceso alimentado al reactor.

(b) Calcule las fracciones molares de los contaminantes gaseosos —CO y SO_2— en el gas de combustión.

(c) El dióxido de azufre emitido constituye un riesgo para la salud, pero es un riesgo aún más grave para el ambiente como precursor de la **lluvia ácida**. Bajo la acción catalítica de la luz solar, el dióxido se oxida a trióxido de azufre, el cual, a su vez, se combina con vapor de agua para formar ácido sulfúrico, que tarde o temprano regresa a la Tierra como lluvia. La lluvia ácida que se forma de este modo ha causado daños extensos en selvas, bosques, campos y lagos en todo el mundo. Calcule, para el horno descrito antes, la velocidad de formación de ácido sulfúrico (kg/h) si todo el SO_2 emitido se transforma como se indica.

4.76 La composición de cierto carbón se determina por un **análisis aproximado**. Primero se muele finamente el carbón y se seca con aire. Después, las muestras de carbón seco se someten a diversas operaciones, anotando los pesos de la muestra antes y después de ellas. Se determina el **contenido de humedad** como la pérdida de peso cuando la muestra se mantiene a 105°C en una atmósfera libre de oxígeno durante casi 2 h, y se suma a la pérdida de peso en la etapa inicial de secado. La **materia volátil** (sobre todo alquitranes orgánicos) se determina manteniendo la muestra a 925°C en una atmósfera libre de oxígeno por

7 minutos y restando las pérdidas de humedad de la pérdida total de peso. Las **cenizas** (o **materia mineral**, la cual consta de óxidos y sulfatos de silicio, aluminio, hierro, calcio, azufre y trazas minerales) queda como residuo después de calentar la muestra a 800°C en una atmósfera que contiene oxígeno hasta que toda la materia orgánica se quema. El **carbono fijo** es lo que está presente en el carbón además de humedad, materia volátil y cenizas.

(a) Use los siguientes datos de análisis aproximado para determinar los porcentajes por masa de humedad, el carbono fijo, la materia volátil y las cenizas en el carbón:

$$1.207 \text{ g} \xrightarrow[25°\text{C},\ 12\text{h}]{\text{aire seco}} 1.147 \text{ g}$$

Las pruebas restantes se realizan en las muestras que se secaron con aire.

$$1.234 \text{ g} \xrightarrow[2\text{h}]{105°\text{C},\ N_2} 1.204 \text{ g}$$

$$1.347 \text{ g} \xrightarrow[7\text{min}]{925°\text{C},\ N_2} 0.811 \text{ g}$$

$$1.175 \text{ g} \xrightarrow[1\text{h}]{800°\text{C},\ N_2} 0.111 \text{ g}$$

(b) Si la relación de masa de C respecto al H en la materia volátil es 6:1, calcule los gramos-mol de aire que se requieren, en teoría, para la combustión de 1 tonelada métrica de este carbón.

4.77. El gas producido por la reacción de combustión de un combustible sólido tiene la siguiente composición molar en base seca: 72.0% CO_2, 2.57% CO, 0.0592% SO_2 y 25.4% de O_2. Se alimenta oxígeno puro al horno un 20% en exceso respecto al necesario para quemar el combustible en su totalidad. El combustible no contiene oxígeno. Calcule la composición elemental del combustible (mol% de los diversos elementos), *indicando las suposiciones que deba hacer para llegar a su respuesta*.

4.78. Un aceite combustible se alimenta a un horno y se quema con 25% de aire en exceso. El aceite contiene 87.0% por peso de C, 10.0% de H y 3.0% de S. El análisis de los gases de combustión de la chimenea sólo indica N_2, O_2, CO_2, SO_2 y H_2O. La velocidad de emisión de dióxido de azufre debe controlarse haciendo pasar el gas de combustión por una torre lavadora, en la cual una solución alcalina absorbe la mayor parte del SO_2. Los gases que salen de la torre (todo el N_2, O_2 y CO_2, y parte del H_2O y SO_2 que entran a la unidad) pasan a una chimenea. No obstante, la torre tiene una capacidad limitada, de modo que una fracción del gas de combustión del horno debe derivarse directamente a la chimenea.

En cierto punto durante la operación del proceso, la torre retira 90% del SO_2 en el gas que se alimenta a ella, y el gas de combustión combinado contiene 612.5 ppm (partes por millón) de SO_2 en base seca; es decir, cada millón de moles de gas de combustión seco contienen 612.5 moles de SO_2. Calcule la fracción de gas de combustión que se deriva de la torre en ese momento.

4.79. La Agencia de Protección Ambiental lo envió a medir las emisiones de SO_2 de una pequeña planta industrial de energía. Toma una muestra de gas de la caldera, la analiza y obtiene la siguiente composición: 75.66% N_2, 10.24% CO_2, 8.27% H_2O, 5.75% O_2 y 0.0825% de SO_2. Al día siguiente, muestra estas cifras a la superintendente de la planta y ella insiste en que deben estar equivocadas, pues el combustible era gas natural que contenía metano y etano, y no azufre. Le pregunta si suelen quemar otro tipo de combustible y ella contesta que a veces usan un aceite combustible, pero el diario de la planta indica que no lo utilizaron cuando se realizaron las mediciones. Usted hace algunos cálculos y prueba que el aceite, y no el gas, fue el combustible; la superintendente revisa otros factores y descubre que el diario de la planta está equivocado y que usted tenía razón.

(a) Calcule la relación molar de carbono respecto al hidrógeno del combustible y use el resultado para probar que el combustible no pudo haber sido gas natural.

(b) Calcule la *relación de masas* de carbono respecto al hidrógeno y el porcentaje por peso de azufre en el combustible, suponiendo que los únicos elementos presentes son C, H y S. Después, use estos resultados junto con los análisis finales de aceite combustible de la tabla 27-6 de la p. 27-10 del *Manual de Perry del Ingeniero Químico*, para deducir la clasificación más probable del aceite combustible.

4.80. Los integrantes principales de los aceites combustibles son compuestos orgánicos y azufre. La composición molar de la fracción orgánica de un aceite combustible puede representarse por la fórmula $C_pH_qO_r$; la fracción másica de azufre en el combustible es x_s (kg de S/kg de combustible); y el porcentaje de aire en exceso, P_{xs}, se define en términos del aire teórico necesario para quemar nada más al carbono e hidrógeno del combustible.

(a) Para cierto aceite combustible del Núm. 6, rico en azufre, $p = 0.71$, $q = 1.1$, $r = 0.003$ y $x_s = 0.02$. Calcule la composición del gas de combustión en base seca si este combustible se quema con 18% de aire en exceso, suponiendo que el combustible se quema por completo para formar CO_2, SO_2 y H_2O, y exprese la fracción de SO_2 como ppm (mol de $SO_2/10^6$ mol de gas seco).

***(b)** Elabore una hoja de cálculo para calcular las fracciones molares de los componentes del gas de combustión en base seca para los valores específicos de p, q, r, x_s, y P_{xs}. El resultado debe ser el siguiente:

Solución del problema 4-80			
Corrida	1	2	...
p	0.71	0.71	...
q	1.1	1.1	...
r	0.003	0.003	...
xS	0.02	0.02	...
Pxs	18%	36%	...
y(CO2)	13.4%	...	...
y(O2)	...	...	...
y(N2)	...	...	...
ppm SO2	1165	...	...

(Las filas debajo de la última que aparece en la ilustración pueden usarse para calcular cantidades intermedias.) Ejecute suficientes corridas (incluyendo las dos que se muestran en la tabla) para determinar el efecto de cada uno de los cinco parámetros de entrada sobre la composición del gas de combustión. Después, para los valores de p, q, r y x_S que se dan en el inciso (a), encuentre el porcentaje mínimo de aire en exceso necesario para mantener la composición de SO_2 en base seca por debajo de 700 ppm. (Que ésta sea la última corrida en la tabla de salidas.)

El resultado debe indicar que, para determinada composición del aceite combustible, el incremento del porcentaje de aire en exceso reduce la concentración de SO_2 en el gas de combustión. Explique el motivo.

(c) Alguien le propone usar la relación entre P_{xs} y ppm de SO_2 como base de una estrategia para control de la contaminación. La idea es determinar la concentración mínima aceptable de SO_2 en el gas de combustión, después hacer una corrida con el porcentaje de aire en exceso lo suficientmente alto para alcanzar este valor. Indique varias razones por las cuales esta idea no es buena.

*Problema de computadora.

Capítulo 5

Sistemas unifásicos

La mayoría de los problemas de balance de materia del capítulo 4 podrían resolverse del todo mediante la información que proporcionan sus enunciados. Pero, como lo descubrirá usted mismo, los problemas de análisis de proceso rara vez se presentan en forma tan conveniente; antes de poder llevar a cabo un balance completo de materia del proceso, por lo general deberá determinar diversas propiedades físicas de los materiales del proceso y usarlas para derivar relaciones adicionales entre las variables del sistema. Los siguientes métodos son útiles para determinar las propiedades físicas de un material de proceso:

Consulte los libros. Si necesita el valor de alguna propiedad física de una sustancia —como densidad, presión de vapor, solubilidad o capacidad calorífica— es muy probable que alguien, en algún sitio, haya medido dicha propiedad y publicado el resultado. Como los experimentos suelen ser caros y toman tiempo, una fuente confiable de datos sobre las propiedades físicas constituye un activo valioso para el análisis de procesos. A continuación damos cuatro fuentes de datos excelentes:

Manual de Perry del Ingeniero Químico (*Perry's Chemical Engineers' Handbook*), 7ª edición en inglés, R. H. Perry y D. W. Green, eds., McGraw-Hill, Nueva York. (En adelante, *Manual de Perry.*)

Manual CRC de Química y Física (*CRC Handbook of Chemistry and Physics*), 79ª edición en inglés, D. Lide, ed., Chemical Rubber Company, Boca Raton, FL.

Bases de Datos TRC de Química e Ingeniería (*TRC Databases in Chemistry and Engineering*). Tablas de Termodinámica TRC Versión 1.0. Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas. Ésta es la continuación del Proyecto 44 del American Petroleum Institute: "Selected Values of the Properties of Hydrocarbons and Related Compounds" (Valores selectos de propiedades de hidrocarburos y compuestos relacionados).

T. E. Daubert y R. P. Danner, *Propiedades físicas y Termodinámicas de Productos Químicos Puros: Recopilación de Datos* (*Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*), Hemisphere Publishing Corporation, Nueva York. Ésta es una versión de pasta dura del Design Institute of Physical Properties Research (DIPPR) Data Compilation (Recopilación de Datos del Instituto de Diseño de Investigaciones de Propiedades Físicas [DIPPR]).

En caso de que la información deseada no pueda obtenerse de estas referencias, la especie en cuestión se puede buscar en el índice del *Chemicals Abstracts* para localizar los datos disponibles en la bibliografía general.

Haga cálculos. El número de elementos atómicos es bastante pequeño, y la cantidad de especies moleculares de interés para los ingenieros químicos es mucho mayor, pero no incontable. No obstante, las especies químicas pueden combinarse de formas infinitas, y desde luego es imposible tabular los datos de las propiedades físicas de la más pequeña fracción de las combinaciones posibles. Más aún, incluso cuando se cuente con datos, es probable que se hayan determinado en condiciones distintas de las que se requieren. Reid, Prausnitz y Poling[1] resumen gran número de correlaciones empíricas que expresan las propiedades físicas de una mezcla en términos de las propiedades de los componentes puros y la composición de la mezcla. Estas correlaciones pueden usarse para estimar las propiedades físicas cuando no se dispo-

[1] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y B. E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

ne de información, y extrapolar los datos disponibles en condiciones distintas de aquellas en las cuales fueron obtenidos.

Efectúe una medición. Cuando no pueda encontrar información en la bibliografía sobre alguna propiedad física de una sustancia o cuando dicha propiedad debe conocerse con mayor precisión de la que permiten las fórmulas generales para calcularla, el único recurso es determinar la propiedad en forma experimental. Cualquiera de los numerosos textos sobre química física, orgánica y analítica experimentales proporciona información sobre las técnicas de experimentación para medir las propiedades físicas.

La densidad de los fluidos del proceso es una propiedad que se requiere con frecuencia. Por ejemplo, los ingenieros a menudo determinan las velocidades de flujo volumétrico ($\dot{V}$) de las corrientes de proceso mediante flujómetros, pero necesitan conocer las velocidades de flujo másico ($\dot{m}$) o las velocidades de flujo molar ($\dot{n}$), para efectuar los cálculos de balance de materia. El factor que se requiere para calcular $\dot{m}$ o $\dot{n}$ a partir de $\dot{V}$ es la densidad de la corriente. Este capítulo ilustra el uso de las tablas de datos tabulados y de fórmulas de estimación para calcular densidades. La sección 5.1 trata sobre sólidos y líquidos; la sección 5.2 cubre los *gases ideales*, cuya ecuación de estado ($PV = nRT$) es una buena aproximación; y la sección 5.3 extiende la discusión a los gases no ideales.

5.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Explicar en sus propias palabras y sin términos especiales: (a) las tres maneras de obtener los valores de las propiedades físicas; (b) por qué se dice que algunos fluidos son incompresibles; (c) la "suposición de aditividad de volumen de los líquidos" y las especies para las cuales es más probable que ésta sea válida; (d) el término "ecuación de estado"; (e) lo que significa suponer que un gas se comporta en forma ideal; (f) el significado de decir que el volumen específico de un gas ideal a temperatura y presión estándar es 22.4 L/mol; (g) el significado de la presión parcial; (h) por qué las fracciones de volumen y molar son idénticas para los gases ideales; (i) qué representa el factor de compresibilidad, z, y lo que indica su valor sobre la validez de la ecuación de estado de los gases ideales; (j) por qué algunas ecuaciones de estado se denominan como cúbicas; y (k) el significado físico de la temperatura y presión críticas (explicado en términos de lo que ocurre cuando se comprime un vapor que se encuentra por encima o por debajo de su temperatura crítica).
- Para una mezcla de líquidos de composición conocida, determinar V (o $\dot{V}$) a partir de una m (o $\dot{m}$) conocida o viceversa, usando (a) datos de densidad tabulados para la mezcla y (b) las densidades de los componentes puros y la suposición de la aditividad del volumen. Derivar la fórmula para estimar las densidades en el segundo caso (ecuación 5.1-1).
- Dadas tres cantidades cualesquiera P, V (o $\dot{V}$), n (o $\dot{n}$) y t para un gas ideal, (a) calcular la cuarta de ellas, de manera directa mediante la ecuación de estado de los gases ideales o por conversión partiendo de las condiciones estándar; (b) calcular la densidad del gas; y (c) probar la suposición de idealidad, ya sea mediante una regla general sobre volumen específico o estimando un factor de compresibilidad y viendo cuánto difiere de la unidad.
- Explicar el significado de "37.5 SCFH" (37.5 pies cúbicos estándar por hora) y de afirmar que la velocidad de flujo de una corriente de gas a 120°F y 2.8 atm es 37.5 SCFH. (¿Por qué esto no especifica la condición imposible de que el gas se encuentre al mismo tiempo bajo dos conjuntos de temperaturas y presiones?) Calcular la velocidad de flujo volumétrico verdadera de ese gas.
- Dadas las presiones parciales de los componentes de una mezcla de gases ideales y la presión total de gas, determinar la composición de la mezcla expresada en fracciones molares (o porcentajes molares), fracciones de volumen (o % v/v) o fracciones másicas (o % w/w).
- Llevar a cabo cálculos de PVT para un gas empleando (a) la ecuación virial de estado trunca, (b) la ecuación de estado de Van der Waals, (c) la ecuación de estado SRK, y (d) la ecuación de estado del factor de compresibilidad, utilizando factores de compresibilidad tabulados o un diagrama generalizado de compresibilidad para especies únicas y la regla de Kay para mezclas de gases no ideales.

- Dada la descripción de un sistema de proceso en el cual la velocidad de flujo volumétrico se especifique o se solicite para cualquier corriente de proceso, (a) realizar el análisis de grados de libertad, incluyendo estimaciones de las densidades de las corrientes líquidas y sólidas y ecuaciones de estado para las corrientes de gas; (b) escribir las ecuaciones del sistema y describir el procedimiento que seguiría para obtener todas las cantidades solicitadas; (c) llevar a cabo los cálculos; (d) elaborar una lista de todas las suposiciones (p. ej., aditividad de volumen de los líquidos o comportamiento de gas ideal) y explicar si son o no razonables para las condiciones de proceso dadas.

5.1 DENSIDADES DE LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Las gravedades específicas de sólidos y líquidos se trataron en las secciones 3.1 y 3.2. La tabla B.1 del Apéndice B incluye los valores de diversas sustancias a una temperatura única y en las pp. 2-7 a 2-47 y 2-91 a 2-120 del *Manual de Perry*[2] pueden encontrarse tablas más extensas.

Al calentar un líquido o un sólido, lo normal es que se expanda (es decir, su densidad disminuye). Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones de proceso se puede suponer, sin un gran error, que las densidades de sólidos y líquidos son independientes de la temperatura. De igual manera, los cambios de presión no provocan cambios significativos en las densidades de sólidos y líquidos; por tanto, estas sustancias se denominan **incompresibles**.

El *Manual de Perry* (pp. 2-91 a 2-93) incluye una lista de densidades del agua líquida y el mercurio a diferentes temperaturas, y en las pp. 2-128 a 2-131 indica expresiones que pueden emplearse para calcular las densidades de muchas otras sustancias a distintas temperaturas. Reid, Prausnitz y Poling (ver nota de pie de página 1) presentan diversos métodos para estimar la densidad de un líquido cuando no se dispone de densidades tabuladas. El *Manual de Perry*, pp. 2-358 y 2-361, también incluye algunas de estas fórmulas de cálculo.

La manera más precisa para determinar la densidad de una mezcla de líquidos o de la solución de un sólido en un líquido es a partir de datos experimentales. El *Manual de Perry* proporciona datos para mezclas y soluciones de muchas sustancias en las pp. 2-99 a 2-118 y menciona fuentes adicionales de información en la p. 2-99.

Si se carece de datos, la densidad $\bar{\rho}$ de una mezcla de n líquidos ($A_1, A_2, \ldots, A_n$) puede estimarse de dos maneras a partir de las fracciones másicas de los componentes $[x_i]$ y las densidades de los componentes puros $[\rho_i]$. Primero, se puede suponer *aditividad de volumen* —es decir, si se mezclan 2 mL del líquido A y 3 mL del B, el volumen exacto resultante será 5 mL. Al hacer esta suposición y reconocer que las masas de los componentes siempre son aditivas, se obtiene la fórmula

$$\frac{1}{\bar{\rho}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{\rho_i} \tag{5.1-1}$$

Segundo, se podría obtener simplemente el promedio de las densidades de los componentes puros, ponderando cada uno de ellos según la fracción másica del componente:

$$\bar{\rho} = \sum_{i=1}^{n} x_i \rho_i \tag{5.1-2}$$

(La ecuación 5.1-1 calcula el recíproco de la densidad de una mezcla, o el *volumen específico* de ésta, como el promedio ponderado de los volúmenes específicos de los componentes puros.)

Una de estas fórmulas de estimación podría funcionar mejor para algunas especies y la otra para las demás. Por ejemplo, la figura 5.1-1 muestra las densidades de mezclas metanol-agua y ácido sulfúrico-agua a 20°C. La densidad para cada par de componentes se obtiene de tres maneras: mediante los datos experimentales del *Manual de Perry* (pp. 2-107 a 2-111), usando las ecuaciones 5.1-1 y 5.1-2. La ecuación 5.1-1 permite obtener una estimación un poco mejor (es decir, valores más cercanos a los datos experimentales) para metanol y agua, y la ecuación 5.1-2 proporciona una estimación mucho mejor para ácido sulfúrico y agua.

[2]R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

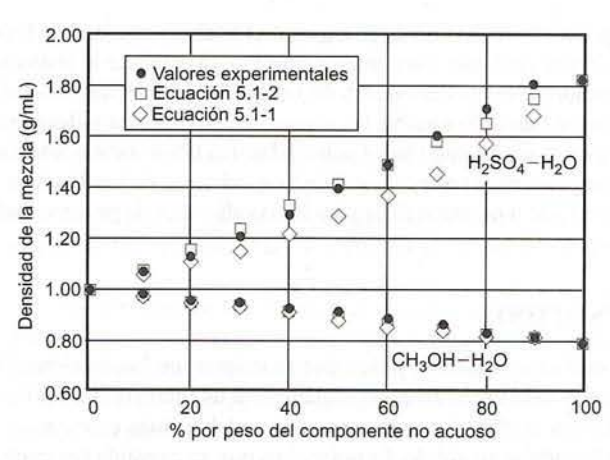


Figura 5.1-1 Densidades experimentales y estimadas de mezclas. Los valores experimentales se tomaron del *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, p. 2-107, para ácido sulfúrico-agua, y p. 2-111, para metanol-agua, ambos a 20°C.

¿Qué método conviene emplear? La ecuación 5.1-1 y la suposición de que la aditividad de volumen funcionan mejor para mezclas de especies líquidas con estructuras moleculares similares (p. ej., todos los hidrocarburos de cadena lineal de peso molecular casi igual, como *n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano). No hay reglas generales para saber en qué casos funciona mejor la ecuación 5.1-2 —lo único que podemos hacer es basarnos en las observaciones empíricas (experimentales).

AUTOEVALUACIÓN

1. La gravedad específica del agua es 1.0000 a 4.0°C. Una corriente de agua a 4°C tiene velocidad de flujo másico de 255 g/s. ¿Cuál es su velocidad de flujo volumétrico? Si la temperatura de la corriente se eleva a 75°C, ¿cambia la velocidad del flujo másico? ¿Cómo esperaría que variara la velocidad de flujo volumétrico? ¿Cómo calcularía la velocidad de flujo volumétrico a 75°C sin medirla?
2. La equivalencia de presiones 14.696 $lb_f/in^2 \Longleftrightarrow$ 760 mm Hg no está completa. Debe formularse como

$$14.696\ lb_f/in^2 \Longleftrightarrow 760\ mm\ Hg\ a\ 0°C$$

¿Por qué es necesario, desde el punto de vista técnico, indicar la temperatura? ¿Por qué no constituye un error grave el hecho de omitir la temperatura?
3. Suponga que se mezclan m_1(g) del líquido A_1 de densidad ρ_1 (g/cm^3), m_2(g) del líquido A_2 de densidad ρ_2..., y m_n(g) del líquido A_n de densidad ρ_n. Suponiendo aditividad de volumen, demuestre que la densidad de la mezcla se obtiene mediante la ecuación 5.1-1.

EJEMPLO 5.1-1 ***Determinación de la densidad de una solución***

Determine la densidad en g/cm^3 de una solución acuosa de H_2SO_4 al 50% por peso a 20°C, (1) consultando el valor tabulado y (2) suponiendo aditividad de volumen de los componentes de la solución.

SOLUCIÓN

1. ***Busque el dato.*** El *Manual de Perry*, pp. 2-107 y 2-108, contiene tablas de gravedades específicas de soluciones de ácido sulfúrico. Según esta tabla,

$$\rho(50\%\ H_2SO_4, 20°C) = 1.3951\ g/cm^3$$

2. ***Calcúlelo.*** Las densidades de los componentes puros son

$$\rho(H_2O, 20°C) = 0.998 \text{ g/cm}^3 \quad (\textit{Manual de Perry}, \text{ p. 2-91})$$
$$\rho(H_2SO_4, 18°C) = 1.834 \text{ g/cm}^3 \quad (\textit{Manual de Perry}, \text{ p. 2-25})$$

El cambio de densidad para el H_2SO_4 de 18°C a 20°C es despreciable, aunque el *Manual de Perry*, p. 2-131, indica los datos de expansión térmica para el H_2SO_4, que podrían usarse para hacer esta corrección mínima. Después se realiza una estimación aplicando la ecuación 5.1-1:

$$1/\overline{\rho} = (0.500/0.998 + 0.500/1.834) \text{ cm}^3/\text{g} = 0.7736 \text{ cm}^3/\text{g}$$
$$\Downarrow$$
$$\overline{\rho} = 1.29 \text{ g/cm}^3$$

Suponiendo aditividad de volumen, la densidad calculada difiere, por tanto, de la densidad verdadera dada en el inciso (1), por $[(1.29 - 1.3951)/1.3951] \times 100\% = -7.3\%$. Como alternativa, se podría estimar la densidad aplicando la ecuación 5.1-2:

$$\overline{\rho} = (0.500 \times 0.998 + 0.500 \times 1.834)\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1.42 \text{ g / cm}^3$$

Esto conduce a un error de estimación de $[(1.42 - 1.3951)/1.3951] \times 100\% = 1.5\%$. Desde luego, la exactitud de la ecuación 5.1-2 es mejor en este caso que la de la ecuación 5.1-1.

5.2 GASES IDEALES

Buscar una densidad o volumen específico a temperatura y presión determinadas y usarlos a temperatura y presión diferentes, por lo general funciona bien para sólidos o líquidos, pero de ninguna manera funciona para los gases. Se requiere una expresión para gases que relacione el volumen específico con temperatura y presión, de modo que, cuando se conocen dos de estas cantidades, es posible calcular la tercera.

Los siguientes son algunos problemas típicos que requieren de la relación *PVT* para su solución:

1. El propano a 120°C y 2.3 bars pasa por un flujómetro que indica una lectura de 250 L/min. ¿Cuál es la velocidad de flujo másico del gas?
2. Un recipiente de dos litros se llena con un hidrocarburo gaseoso puro a 30°C con una presión absoluta de 25 atm. ¿Cuántos gramos-mol de gas contiene el recipiente? Si la masa del gas es 60 g, ¿de qué gas se trata?
3. Un cilindro de gas de laboratorio de 20 ft³ puede soportar presiones hasta de 400 atm. Cierta mañana, cuando la temperatura es 55°F, el manómetro de Bourdon del cilindro indica 380 atm. ¿Cuánto puede aumentar la temperatura antes de que sea necesario cambiarse a otro laboratorio?

Una **ecuación de estado** relaciona la cantidad molar y el volumen de un gas con la temperatura y la presión. La relación más simple y usada de éstas es la **ecuación de estado de los gases ideales** (la conocida $PV = nRT$), la cual, aunque es aproximada, resulta adecuada para muchos cálculos de ingeniería donde participan gases a baja presión. Sin embargo, algunos gases se desvían del comportamiento ideal en casi todas las condiciones, y todos ellos se desvían en forma notoria en determinadas condiciones (sobre todo a altas presiones y/o bajas temperaturas). En tales casos es necesario aplicar ecuaciones de estado más complejas para los cálculos de *PVT*.

En esta sección discutimos la ecuación de estado de los gases ideales y mostramos cómo se aplica a sistemas que contienen sustancias gaseosas y mezclas de gases. La sección 5.3 describe métodos que se utilizan para un solo gas no ideal (por definición, un gas para el cual no funciona bien la ecuación de estado de los gases ideales) y para mezclas de gases no ideales.

5.2a La ecuación de estado de los gases ideales

La ecuación de estado de los gases ideales puede derivarse de la teoría cinética de los gases suponiendo que las moléculas de gas tienen volumen insignificante, no ejercen fuerza una sobre otra y presentan choques elásticos con las paredes del recipiente.

Esta ecuación por lo general aparece en la forma

$$\boxed{PV = nRT} \quad \text{o} \quad \boxed{P\dot{V} = \dot{n}RT} \tag{5.2-1}$$

donde

P = presión *absoluta* de un gas
$V(\dot{V})$ = volumen (velocidad de flujo volumétrico) del gas
$n(\dot{n})$ = número de moles (velocidad de flujo molar) del gas
R = *constante de los gases*, cuyo valor depende de las unidades de P, V, n y T
T = temperatura *absoluta* del gas

La ecuación también puede escribirse como

$$P\hat{V} = RT \tag{5.2-2}$$

donde $\hat{V} = V/n$ (o $\dot{V}/\dot{n}$) es el **volumen molar específico** del gas.

Cuando la ecuación 5.2-1 describe bien el comportamiento *PVT* de un gas, se dice que éste se comporta como **gas ideal** o **perfecto**. No es necesario conocer la especie gaseosa para aplicar esta ecuación: *1 mol de un gas ideal a 0°C y 1 atm ocupa 22.415 litros*, sin importar si es argón, nitrógeno, una mezcla de propano y aire o cualquier otra especie única o mezcla de gases.

La constante R de los gases tiene las unidades (presión × volumen)/(mol × temperatura); más aún, como la presión multiplicada por el volumen tiene unidades de energía (compruébelo), R también se puede expresar en las unidades (energía)/(mol × temperatura). La cubierta delantera del libro incluye las constantes de los gases expresados en diversas unidades.

La ecuación de estado de los gases ideales es una aproximación. Funciona bien bajo ciertas condiciones —en general, a temperaturas superiores a 0°C y presiones inferiores pero cercanas a 1 atm—, pero en otras condiciones su uso puede conducir a errores considerables. La siguiente es una regla general muy útil para saber cuándo es razonable suponer que los gases tienen comportamiento ideal. Sea X_{ideal} una cantidad calculada aplicando la ecuación de estado de los gases ideales [$X = P$ (absoluta), T (absoluta), n o V] y sea ϵ el error en el valor estimado,

$$\epsilon = \frac{X_{\text{ideal}} - X_{\text{verdadera}}}{X_{\text{verdadera}}} \times 100\%$$

Es posible esperar un error no mayor del 1% cuando la cantidad RT/P (el *volumen molar específico ideal*) cumple con el siguiente criterio:[3]

$$|\epsilon| < 1\% \text{ si } \hat{V}_{\text{ideal}} = \frac{RT}{P} > 5 \text{ L/mol } (80 \text{ ft}^3/\text{lb-mol}) \quad \text{(gases diatómicos)} \tag{5.2-3a}$$

$$> 20 \text{ L/mol } (320 \text{ ft}^3/\text{lb-mol}) \quad \text{(otros gases)} \tag{5.2-3b}$$

EJEMPLO 5.2-1 ***La ecuación de estado de los gases ideales***

Se almacenan 100 gramos de nitrógeno en un recipiente a 23.0°C y 3.00 psig.

1. Suponiendo que el gas tiene comportamiento ideal, calcule el volumen del recipiente en litros.
2. Verifique si la ecuación de estado de los gases ideales constituye una buena aproximación para las condiciones dadas.

SOLUCIÓN

1. La ecuación de estado de los gases ideales relaciona la temperatura absoluta con la presión absoluta y la cantidad de un gas en moles. En consecuencia, calculamos en primer término

$$n = \frac{100.0 \text{ g}}{28.0 \text{ g/mol}} = 3.57 \text{ mol}$$

$$T = 296 \text{ K}$$

[3] O. A. Hougen, K. M. Watson, y R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles*. Parte I. Material and Energy Balances. 2a. edición, John Wiley & Sons, Nueva York, p. 67.

y (suponiendo que $P_{atm} = 14.7$ psia) $P = 17.7$ psia. Entonces, según la ecuación de estado de los gases ideales:

$$V(\text{litros}) = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(3.57 \text{ mol})(296 \text{ K})}{17.7 \text{ psia}} \left| \frac{R \text{ litro} \cdot \text{psia})}{(\text{mol} \cdot \text{K})} \right.$$

Por desgracia, la tabla de constantes de los gases que se encuentra al final de este libro no menciona el valor de R para este conjunto específico de unidades. A falta de éste, emplearemos un valor disponible y realizaremos las conversiones necesarias de las unidades adicionales.

$$V = \frac{(3.57 \text{ mol})(296 \text{ K})}{17.7 \text{ psi}} \left| \frac{0.08206 \text{ litro} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right| \frac{14.7 \text{ psi}}{\text{atm}} = \boxed{72.0 \text{ litros}}$$

2. Para verificar la suposición del comportamiento ideal del N_2 (un gas diatómico), aplicamos el criterio 5.3a. Como ya determinamos n y V_{ideal}, podemos calcular $\hat{V}_{ideal} = V_{ideal}/n$ en vez de RT/P. (Ambos cálculos dan el mismo valor, el cual quizá desee verificar por sí mismo.)

$$\hat{V}_{ideal} = \frac{V}{n} = \frac{72.0 \text{ L}}{3.57 \text{ mol}} = 20.2 \text{ L/mol} > 5 \text{ L/mol}$$

Como el valor calculado para $\hat{V}_{ideal}$ excede al valor de criterio de 5 L/mol, es probable que la ecuación de estado de los gases ideales produzca un error inferior al 1%.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es una ecuación de estado? ¿Cuál es la ecuación de estado de los gases ideales? ¿En qué condiciones (temperaturas y presiones altas o bajas) proporciona estimaciones más exactas la ecuación de los gases ideales?
2. Dos cilindros de gas tienen volúmenes idénticos y contienen gases a la misma temperatura y presión. El cilindro A contiene hidrógeno y el B contiene dióxido de carbono. Suponiendo que los gases tienen comportamiento ideal, diga cuáles de las siguientes variables diferirán para los dos gases: (a) número de gramos-mol, (b) número de moléculas, (c) masas, (d) volumen molar específico (L/mol), (e) densidades de masa (g/L)? Indique cuál de cada una de las cantidades que difieren será mayor y por cuánto. (Suponga que se comportan como gases ideales.)
3. Por una tubería fluyen 100 gramos de etileno (C_2H_4) por hora a 1.2 atm y 70°C y 100 g/h de buteno (C_4H_8) fluyen por una segunda tubería a las mismas temperatura y presión. ¿Cuáles de las siguientes cantidades difieren para los dos gases: (a) velocidad de flujo volumétrico, (b) volumen molar específico (L/mol), (c) densidad másica (g/L)? Para cada una de las cantidades que difieren, ¿cuál es mayor y por cuánto? (Suponga que se comportan como gases ideales.)
4. Un gas se almacena a $T = 200$ K y $P = 20$ atm. Indique si la ecuación de estado de los gases ideales proporcionaría una estimación del volumen específico del gas, $\hat{V}$(L/mol), con diferencia de 1% respecto al valor verdadero.

La relación entre la densidad ρ (masa/volumen), la temperatura y la presión de un gas ideal puede obtenerse relacionando primero el volumen molar específico $\hat{V}$ (volumen/mol) con la densidad. Empleando un conjunto específico de unidades como ilustración,

$$\hat{V}\left(\frac{\text{litros}}{\text{mol}}\right) = \frac{\overline{M}\,(\text{g / mol})}{\rho(\text{g / litro})}$$

donde $\overline{M}$ es el peso molecular promedio del gas (el peso molecular si el gas está constituido por una sola especie o aplicando la ecuación 3.3-7 para una mezcla). Sustituyendo, $\hat{V} = \overline{M}/\rho$ en la ecuación 5.2-2 y despejando ρ se obtiene

$$\rho = \frac{P\overline{M}}{RT} \qquad \textbf{(5.2-4)}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Un cilindro de gas sin etiqueta cuenta con un manómetro sensible. Diseñe varios experimentos que podrían usarse para estimar el peso molecular del gas, utilizando sólo el equipo y los materiales que por lo general encontramos en cualquier hogar normal o podemos comprar en la ferretería del barrio. (Puede tener una balanza sensible si la necesita, pero no puede suponer que el hogar promedio cuenta con un laboratorio de química.)

5.2b Temperatura y presión estándar

Los cálculos de *PVT* sustituyendo los valores de las variables dadas en la ecuación de estado de los gases ideales son directos, pero para aplicar este método es necesario tener a la mano una tabla de valores de *R* en diferentes unidades o buena memoria. Una forma de evitar estos requisitos es hacer una *conversión a partir de condiciones estándar*.

Para un gas ideal a temperatura *T* y presión *P* arbitrarias,

$$PV = nRT \tag{5.2-1}$$

y para el mismo gas ideal a una temperatura de referencia T_s y una presión P_s específica (que se denominan *temperatura y presión estándar*, o TPE), la ecuación 5.2-2 puede escribirse como:

$$P_s\hat{V}_s = RT_s$$

Al dividir la primera ecuación entre la segunda se obtiene

$$\frac{PV}{P_s\hat{V}_s} = n\frac{T}{T_s} \tag{5.2-5}$$

(Para una corriente que fluye, $\dot{n}$ y $\dot{V}$ reemplazarían a *n* y *V* en esta ecuación.) Como se conocen las condiciones estándar (P_s, T_s, $\hat{V}_s = RT_s/P_s$) se puede aplicar la ecuación 5.2-5 para determinar *V* para un valor dado de *n* o viceversa. Observe que cuando se emplea ese método, no es necesario conocer el valor de *R*.

Las condiciones estándar de uso más frecuente se indican en la tabla 5.2-1. La temperatura estándar ($T_s = 0°\text{C} \Longrightarrow 273\ k$) y la presión estándar ($P_s = 1$ atm) son fáciles de recordar. También debe memorizar los siguientes valores de volumen molar específico estándar:

$$\hat{V}_s = 22.4\frac{\text{m}^3\text{(TPE)}}{\text{kmol}} \Leftrightarrow 22.4\frac{\text{L(TPE)}}{\text{mol}} \Leftrightarrow 359\frac{\text{ft}^3\text{(TPE)}}{\text{lb}-\text{mol}} \tag{5.2-6}$$

El término **metros cúbicos estándar** (por sus siglas en inglés, **SCM**) se utiliza a menudo para denotar m^3(TPE) y **pies cúbicos estándar** (por sus siglas en inglés, **SCF**) representa ft^3(TPE). Una velocidad de flujo volumétrico de 18.2 SCMH significa 18.2 m^3/h a 0°C y 1 atm.

Precaución: Aunque la temperatura y la presión estándar son 0°C y 1 atm para la mayoría de los cálculos de las ecuaciones de estado, algunas industrias especializadas han adoptado valores distintos. Si ve alguna referencia a las temperatura y presión estándar, intente determinar qué valores se usaron. (En este libro siempre se usará 0°C y 1 atm.)

Tabla 5.2-1 Condiciones estándar para los gases

Sistema	T_s	P_s	V_s	n_s
SI	273 K	1 atm	0.022415 m^3	1 mol
CGS	273 K	1 atm	22.415 L	1 mol
De ingeniería americano	492°R	1 atm	359.05 ft^3	1 lb-mol

EJEMPLO 5.2-2 ***Conversión a partir de condiciones estándar***

El butano (C_4H_{10}) a 360°C y 3.00 atm absolutas fluye a un reactor a velocidad de 1100 kg/h. Calcule la velocidad de flujo volumétrico de esta corriente utilizando una conversión a partir de las condiciones estándar.

SOLUCIÓN Como siempre, deben emplearse cantidades molares y la temperatura y presión absolutas.

$$\dot{n} = \frac{1100 \text{ kg / h}}{58.1 \text{ kg / kmol}} = 19.0 \text{ kmol / h}$$

$$T = 633 \text{ K}, \qquad P = 3.00 \text{ atm}$$

De la ecuación 5.2-5

$$\frac{P\dot{V}}{P_s\hat{V}_s} = \dot{n}\frac{T}{T_s} \Rightarrow \dot{V} = \dot{n}\hat{V}_s\frac{T}{T_s}\frac{P_s}{P}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{V} = \frac{19.0 \text{ kmol}}{\text{h}}\left|\frac{22.4 \text{ m}^3 \text{ (TPE)}}{\text{kmol}}\right|\frac{633 \text{ K}}{273 \text{ K}}\left|\frac{1.00 \text{ atm}}{3.00 \text{ atm}}\right. = \boxed{329 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}$$

Con frecuencia encontrará problemas que incluyen gases en dos estados distintos (conjuntos de condiciones diferentes) —por ejemplo, en la entrada y la salida de una unidad de proceso—. Una manera conveniente de determinar una variable desconocida (P, V, n o T) del gas en uno de los estados, es escribir la ley de los gases para ambos estados y dividir una ecuación entre otra. Aquellas variables que sean iguales en ambos puntos se cancelarán, y quedará una ecuación que contenga sólo la variable que se desea determinar y las cantidades conocidas.

EJEMPLO 5.2-3 ***Efecto de T y P sobre la velocidad de flujo volumétrico***

Diez pies cúbicos de aire a 70°F y 1.00 atm se calientan hasta 610°F comprimiéndolos a 2.50 atm. ¿Qué volumen ocupará el gas en su estado final?

SOLUCIÓN Sean 1 el estado inicial del gas y 2 su estado final. Observe que $n_1 = n_2$ (el número de moles del gas no cambia). Suponiendo un comportamiento de gas ideal:

$$\begin{aligned} P_2V_2 &= nRT_2 \\ P_1V_1 &= nRT_1 \end{aligned} \quad \Longrightarrow \quad \frac{P_2V_2}{P_1V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Longrightarrow \quad V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{10.0 \text{ ft}^3}{}\left|\frac{1.00 \text{ atm}}{2.50 \text{ atm}}\right|\frac{1070\text{°R}}{530\text{°R}} = \boxed{8.08 \text{ ft}^3}$$

En ocasiones, el problema indica que la velocidad de flujo de una corriente de gas es, digamos, 23.8 SCMH [o m^3(TPE)/h] a 150°C y 2.5 atm. Esto parece una contradicción: ¿cómo puede encontrarse un gas a temperatura y presión estándar (0°C y 1 atm) *y* también a 150°C y 2.5 atm?

La respuesta es que no puede —el gas *no* se encuentra a temperatura y presión estándar—. Una velocidad de flujo especificada de la manera anterior (23.8 SCMH) no constituye la velocidad de flujo volumétrico verdadera de la corriente a su temperatura y presión reales (150°C y 2.5 atm), sino la velocidad de flujo que tendría *si* la corriente pasara de sus condiciones reales a las temperatura y presión estándar.

A partir del valor dado de 23.8 SCMH, es posible (a) calcular la velocidad de flujo molar (kmol/h) dividiendo 23.8 m^3/h entre 22.4 m^3(TPE)/kmol, o (b) calcular la velocidad de flujo volumétrico verdadera (m^3/h) multiplicando 23.8 m^3/h por (323 K/273 K)(1 atm/2.5 atm). (Verifique ambas afirmaciones.)

EJEMPLO 5.2-4 ***Velocidades de flujo volumétrico verdadera y estándar***

Se mide la velocidad de flujo de una corriente de metano a 285°F y 1.30 atm con un medidor de orificio. El diagrama de calibración del medidor indica que la velocidad de flujo es 3.95×10^5 SCFH. Calcule la velocidad de flujo molar y la velocidad de flujo volumétrico verdadera de la corriente.

SOLUCIÓN Recuerde que SCFH significa ft^3(TPE)/h.

$$\dot{n} = \frac{3.95 \times 10^5 \text{ ft}^3 \text{ (TPE)}}{\text{h}} \left| \frac{1 \text{ lb- mol}}{359 \text{ ft}^3 \text{ (TPE)}} \right. = \boxed{1.10 \times 10^3 \text{ lb-mol/h}}$$

Observe que para calcular la velocidad de flujo molar a partir de la velocidad de flujo volumétrico estándar, no es necesario conocer la temperatura y presión reales del gas.

La velocidad de flujo volumétrico verdadera del metano se calcula por el método que se ilustra en el ejemplo 5.2-3, sólo que en este caso el gas pasa de las condiciones estándar (T_1 = 492°R, P_1 = 1.0 atm, $\dot{V}_1 = 3.95 \times 10^5$ ft^3/h) a las condiciones reales (T_2 = 745°R, P_2 = 1.30 atm, $\dot{V}_2$ = ?). Por lo tanto, se obtiene

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = (3.95\times10^5 \text{ ft}^3/\text{h})\left(\frac{745°\text{R}}{492°\text{R}}\right)\left(\frac{1.00 \text{ atm}}{1.30 \text{ atm}}\right) = 4.60\times10^5 \text{ ft}^3/\text{h}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué son la temperatura y presión estándar? ¿Cuáles son los valores de $\hat{V}_s$ en los sistemas SI, CGS y americano de ingeniería?
2. ¿Qué ocurre con el volumen de un gas ideal al duplicar la presión a temperatura constante? ¿Y al duplicar la temperatura a presión constante?
3. ¿Qué ocurre con la densidad de una cantidad fija de gas al aumentar la temperatura a presión constante? ¿Y al incrementar la temperatura a volumen constante?
4. La velocidad de flujo volumétrico de un gas ideal se da como 35.8 SCMH. La temperatura y presión del gas son −15°C y 1.5 atm. Diga si la velocidad de flujo volumétrico real del gas es (a) < 35.8 m^3/h, (b) 35.8 m^3/h, (c) > 35.8 m^3/h, o (d) es indeterminada en caso de carecer de información adicional.

5.2c Mezclas de gases ideales

Suponga que n_A moles de la sustancia A, n_B moles de la sustancia B, n_C moles de la sustancia C, etcétera, están contenidos en un volumen V a temperatura T y presión total P. La **presión parcial** p_A y el **volumen del componente puro** v_A de A en la mezcla se definen como sigue:

$\mathbf{p_A}$: presión que ejercerían n_A moles de A si estuvieran solos en el mismo volumen total V a la misma temperatura T.

v_A: volumen que ocuparían n_A moles de A solos a la presión total P y la temperatura T de la mezcla.

Ahora suponga que cada uno de los componentes individuales de la mezcla y que la mezcla como un todo, se comportan de manera ideal. (Ésta es la definición de una **mezcla de gases ideales**.) Si hay n moles de todas las especies en el volumen V a presión P y temperatura T, entonces

$$PV = nRT$$

Además, por la definición de presión parcial,

$$p_A V = n_A RT$$

Dividiendo la segunda ecuación entre la primera se obtiene

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n} = y_A \quad \text{(la fracción molar de A en el gas)}$$

o

$$\boxed{p_A = y_A P} \tag{5.2-7}$$

Es decir, *la presión parcial de un componente en una mezcla de gases ideales es la fracción molar de dicho componente multiplicada por la presión total.*[4] Más aún, como $y_A + y_B + \cdots = 1$,

$$p_A + p_B + \cdots = (y_A + y_B + \cdots)P = P \tag{5.2-8}$$

esto es, *la suma de las presiones parciales de los componentes de una mezcla de gases ideales da la presión total (ley de Dalton).*

Una serie de cálculos similares se puede realizar para los volúmenes de los componentes puros:

$$Pv_A = n_ART$$

$$\Downarrow \text{ Dividiendo entre } PV = nRT$$

$$\frac{v_A}{V} = \frac{n_A}{n} = y_A$$

o bien,

$$\boxed{V_A = y_A V} \tag{5.2.9}$$

y

$$v_A + v_B + \cdots = V \quad \text{(Ley de Amagat)}$$

La cantidad v_A/V es la **fracción volumétrica** de A en la mezcla, y multiplicando esta cantidad por 100 se obtiene el **porcentaje en volumen** (% v/v) de este componente. Como se demostró antes, *la fracción volumétrica de una sustancia en una mezcla de gases ideales es igual a la fracción molar de dicha sustancia*. Por ejemplo, decir que una mezcla de gases ideales contiene 30% de CH_4 y 70% de C_2H_6 por volumen (o 30% v/v de CH_4 y 70% v/v de C_2H_6), equivale a especificar 30 moles% de CH_4 y 70 moles% de C_2H_6.

AUTOEVALUACIÓN

1. Un cilindro que contiene una mezcla de N_2 y O_2 se lleva desde el sótano hasta el piso más alto de un edificio de 50 pisos. Suponiendo que la temperatura permanezca constante, ¿cuáles de las siguientes propiedades del gas variarán durante el traslado: (a) la masa, (b) el peso, (c) la presión absoluta, (d) la presión manométrica, (e) la presión parcial de N_2, (f) el volumen de O_2 como componente puro, (g) la densidad, (h) el volumen molar específico?
2. Una mezcla de gases ideales a 10 bar absolutos y 200°C en un tanque de 100 m^3 contiene 50 mol% de H_2 y 50 mol% de N_2. ¿Cuál es la presión parcial del H_2? ¿Cuál es el volumen del H_2 como componente puro? ¿Qué ocurrirá con p_{H_2} y v_{H_2} al aumentar la temperatura?
3. Una mezcla de gases ideales a presión de 10 atm absolutas contiene 50% por peso de H_2 y 50% por peso de N_2. Diga si la presión parcial del H_2 será menor, igual o mayor de 5 atm.

EJEMPLO 5.2-5 ***Balances de materia para un evaporador-compresor***

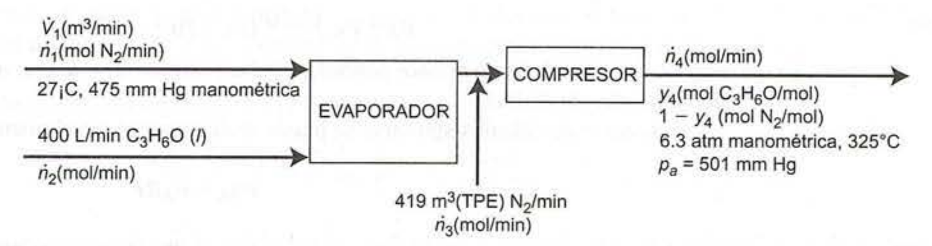
Se alimenta acetona líquida (C_3H_6O) a velocidad de 400 L/min a una cámara con calentamiento, donde se evapora incorporándose a una corriente de nitrógeno. El gas que sale del calentador se diluye por medio de otra corriente de nitrógeno que fluye a una velocidad medida de 419 m^3(TPE)/min. Los gases combinados se comprimen después hasta una presión total P = 6.3 atm manométricas a una temperatura de 325°C. La presión parcial de la acetona en esta corriente es p_a = 501 mm Hg y la presión atmosférica es 763 mm Hg.

[4] La ecuación 5.2-7 a menudo se emplea como definición de la presión parcial. Para una mezcla de gases ideales, la definición dada y la ecuación 5.2-7 son equivalentes; para un gas no ideal el concepto de presión parcial tiene poca utilidad.

1. ¿Cuál es la composición molar de la corriente que sale del compresor?
2. ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico del nitrógeno que entra al evaporador, si la temperatura y la presión de esta corriente son 27°C y 475 mm Hg manométricos?

SOLUCIÓN ***Base: dadas las velocidades de alimentación***

Suponga un comportamiento de gas ideal. Sea $\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$,... (mol/min) las velocidades de flujo molar de cada corriente.



Es necesario examinar el diagrama de flujo para determinar con exactitud cómo se comportará la solución.

1. Calcule $\dot{n}_2$ (a partir de la velocidad de flujo volumétrico dada y la densidad tabulada para la acetona líquida), $\dot{n}_3$ (por la ecuación de estado de los gases ideales), y y_4 ($= p_a/P$).
2. Calcule $\dot{n}_4$ (balance total de acetona), $\dot{n}_1$ (balance total de masa) y $\dot{V}_1$ (ecuación de estado de los gases ideales).

Calcule la velocidad de flujo molar de la acetona

De la tabla B.1 del Apéndice B, la densidad de la acetona líquida es 0.791 g/cm³ (791 g/L), de modo que:

$$\dot{n}_2 = \frac{400\ \text{L}}{\text{min}}\left|\frac{791\ \text{g}}{\text{L}}\right|\frac{1\ \text{mol}}{58.08\ \text{g}} = 5450\ \frac{\text{mol C}_3\text{H}_6\text{O}}{\text{min}}$$

Determine las fracciones molares a partir de las presiones parciales

En la corriente que sale del compresor,

$$\frac{p_a}{P} = y_4\left(\frac{\text{mol C}_3\text{H}_6\text{O}}{\text{mol}}\right)$$

$$P = P_{\text{manométrico}} + P_{\text{atm}} = \frac{6.3\ \text{atm}}{}\left|\frac{760\ \text{mm Hg}}{1\ \text{atm}}\right. + 763\ \text{mm Hg} = 5550\ \text{mm Hg}$$

de modo que

$$y_4 = \frac{501\ \text{mm Hg}}{5550\ \text{mm Hg}} = 0.0903\ \frac{\text{mol C}_3\text{H}_6\text{O}}{\text{mol}}$$

$$1 - y_4 = 0.9097\ \frac{\text{mol N}_2}{\text{mol}}$$

Calcule $\dot{n}_3$ a partir de los datos PVT

$$\dot{n}_3 = \frac{419\ \text{m}^3\ (\text{TPE})}{\text{min}}\left|\frac{1\ \text{mol}}{0.0224\ \text{m}^3\ (\text{TPE})}\right. = 18{,}700\ \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Balance molar total de acetona $\dot{n}_2 = \dot{n}_4 y_4$

$$\Downarrow\ \dot{n}_2 = 5450\ \text{mol/min},\quad y_4 = 0.0903$$

$$\dot{n}_4 = 60{,}400\ \text{mol/min}$$

Balance molar total $\dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 = \dot{n}_4$

$$\Bigg\Downarrow \begin{array}{l} \dot{n}_2 = 5450 \text{ mol/min} \\ \dot{n}_3 = 18{,}700 \text{ mol/min} \\ \dot{n}_4 = 60{,}400 \text{ mol/min} \end{array}$$

$$\dot{n}_1 = 36{,}200 \text{ mol/min}$$

$$\Bigg\Downarrow \begin{array}{l} \text{Ecuación de estado de los gases ideales} \\ T_1 = 27°\text{C (300 K)} \\ P_1 = 475 \text{ mm Hg manométrica (1238 mm Hg)} \end{array}$$

$$\dot{V}_1 = \dot{n}_1 \frac{V_s}{n_s} \frac{T_1}{T_s} \frac{P_s}{P_1}$$

$$= \frac{36{,}200 \text{ mol/min}}{} \left| \frac{0.0224 \text{ m}^3}{1 \text{ mol}} \right| \frac{300 \text{ K}}{273 \text{ K}} \left| \frac{760 \text{ mm Hg}}{1238 \text{ mm Hg}} \right.$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\dot{V}_1 = 550 \text{ m}^3 \text{ N}_2\text{/min}}$$

5.3 ECUACIONES DE ESTADO PARA GASES NO IDEALES

El gas ideal es la base de la ecuación de estado más sencilla y conveniente: resolverla es trivial sin importar cuál sea la variable desconocida y los cálculos son independientes de la especie del gas, y lo mismo pasa con las especies únicas y mezclas. La desventaja es que puede ser muy inexacta. A temperatura lo bastante baja y/o presión suficientemente alta, el valor de $\hat{V}$ predicho por la ecuación de los gases ideales podría estar desviado por un factor de dos, tres o más en cualquier sentido. Para empeorar las cosas, el valor predicho para una especie a temperatura y presión dadas podría ser demasiado elevado, y el de otra especie a las mismas T y P podría ser demasiado bajo, mientras que para una tercera especie podría estar muy cercano al valor verdadero.

En esta sección presentamos varias ecuaciones de estado más complejas pero también más exactas para especies únicas: la *ecuación virial*, la *de Van der Waals* y la *de Soave-Redlich-Kwong*. La sección 5.4 incluye otro método para el análisis de gases no ideales que utiliza *factores de compresibilidad,* y describe la *regla de Kay*, un método para hacer cálculos de *PVT* para mezclas gaseosas.

5.3a Temperatura y presión críticas

El grado en que se adapta la ecuación de estado de los gases ideales a los datos *PVT* para una especie, a menudo depende de los valores de temperatura y presión del sistema en relación con dos propiedades físicas de la especie —la **temperatura crítica** (T_c) y la **presión crítica** (P_c)—. Los valores de estas *constantes críticas* se incluyen en la tabla B.1 y en la mayoría de los manuales estándar de referencia de química. Primero consideraremos su importancia física, y después veremos cómo se emplean en los cálculos para gases no ideales.

Suponga que se mantiene cierta cantidad de agua en un cilindro cerrado con un pistón.



Primero se fija la temperatura del cilindro a un valor específico manteniendo la presión suficientemente baja para que toda el agua se convierta en vapor; después se comprime el agua a temperatura constante bajando el pistón hasta que aparece una gota de agua líquida (es decir, hasta que se produce la condensación). Se anotan la presión a la cual se inicia la condensación (P_{cond}) y las densidades del vapor (ρ_v) y del líquido (ρ_l) en ese punto, y se repite el experimento a temperaturas cada vez más altas. Los siguientes resultados podrían obtenerse (observe el patrón de las tres variables estudiadas al aumentar T):

Corrida	T(°C)	P_{cond}(atm)	ρ_v(kg/m³)	ρ_l(kg/m³)
1	25.0	0.0329	0.0234	997.0
2	100.0	1.00	0.5977	957.9
3	201.4	15.8	8.084	862.8
4	349.8	163	113.3	575.0
5	373.7	217.1	268.1	374.5
6	374.15	218.3	315.5	315.5
7	>374.15	*¡No hay condensación!*		

Observe lo que ocurre. A 25°C el agua se condensa a presión muy baja y la densidad del líquido es mayor en más de cuatro órdenes de magnitud que la del vapor. A temperaturas más altas, la presión de condensación aumenta y las densidades del vapor y del líquido en la condensación se aproximan una a otra. A 374.15°C, las densidades de ambas fases son casi iguales y por arriba de esa temperatura no se observa separación de fases, sin importar cuánto se eleve la presión.

En general, *la temperatura más alta a la cual una especie puede coexistir en dos fases (líquido y vapor), es la* **temperatura crítica** *de esa especie,* T_c, *y la presión correspondiente es la* **presión crítica**, P_c. Una sustancia a T_c y P_c está en su **estado crítico**. El experimento anterior demuestra, y la tabla B.1 confirma, que para el agua, T_c = 374.15°C y P_c = 218.3 atm.

Los términos "gas" y "vapor" a menudo se emplean de manera indistinta, pero existe una diferencia técnica entre ellos que ahora está en posición de comprender. Un **vapor** es una especie gaseosa por debajo de su temperatura crítica, y un gas es una especie por encima de su temperatura crítica a una presión lo bastante baja para que dicha especie sea más un vapor que un líquido (es decir, una densidad más cercana a 1 g/L que a 1000 g/L). El vapor puede condensarse comprimiéndolo en forma isotérmica; por otra parte, aunque un gas se hace cada vez más denso al comprimirlo a temperatura constante, nunca se logra separarlo en dos fases. Las sustancias a temperaturas superiores a T_c y presiones mayores de P_c se denominan **fluidos supercríticos**.

AUTOEVALUACIÓN Las temperatura y presión críticas del isopropanol (alcohol isopropílico) son T_c = 508.8 K y P_c = 53.0 atm.

1. Si el isopropanol se encuentra en estado gaseoso a T = 400 K y P = 1 atm, ¿se clasifica como vapor o como gas?
2. El isopropanol se comprime en forma isotérmica a 400 K hasta que, a presión P_a, se forma una fase líquida. Las respectivas densidades del vapor y del líquido en ese punto son ρ_{va} y ρ_{la}. En un segundo experimento, el isopropanol se comprime a 450 K hasta que ocurre la condensación, punto en el cual la presión y las densidades del vapor y del líquido son P_b, ρ_{vb} y ρ_{lb}. ¿Cuáles son las relaciones (>, =, <, o ?) entre (a) P_a y P_b, (b) ρ_{va} y ρ_{vb}, y (c) ρ_{la} y ρ_{lb}?
3. Si el isopropanol a 550 K y 1 atm se comprime en forma isotérmica hasta 100 atm, ¿se formará un condensado? ¿Qué término usaría para referirse al fluido en su estado inicial? ¿Y en su estado final?

5.3b Ecuaciones viriales de estado

Una **ecuación virial de estado** expresa la cantidad $P\hat{V}/RT$ como una serie de potencias del inverso del volumen específico:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \frac{D}{\hat{V}^3} + \cdots \tag{5.3-1}$$

donde B, C y D son funciones de la temperatura y se conocen, de manera respectiva, como segundo, tercer y cuarto **coeficientes viriales**. Esta ecuación de estado tiene su fundamento teórico en la mecánica estadística, pero aún no se han desarrollado bien los procedimientos para estimar los coeficientes, en particular aquellos más allá de B. Observe que esta expresión se transforma en la ecuación de estado de los gases ideales si $B = C = D = \cdots = 0$.

Al truncar la ecuación virial de estado después del segundo término, se obtiene:

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} \tag{5.3-2}$$

Reid *et al.* (ver la nota de pie de página 1) advierten que se debe evitar el uso de esta ecuación para compuestos polares (sustancias asimétricas con momento dipolar diferente de cero, como el agua). Puede utilizar el siguiente procedimiento para estimar $\hat{V}$ o P a una T dada de una especie no polar (que tenga momento dipolar cercano a cero, como el hidrógeno y el oxígeno y todos los compuestos con simetría molecular).

- Consulte la temperatura y la presión críticas (T_c y P_c) para la especie en cuestión en la tabla B.1 o en otro sitio. Además, investigue el **factor acéntrico de Pitzer**, ω, parámetro que refleja la geometría y polaridad de la molécula. La tabla 5.3-1 da una lista de los valores de ω para compuestos selectos, y en Reid *et al.* puede encontrar una lista más completa.

Tabla 5.3-1 Factores acéntricos de Pitzer

Compuesto	Factor acéntrico, ω
Agua	0.344
Amoniaco	0.250
Argón	−0.004
Cloro	0.073
Dióxido de azufre	0.251
Dióxido de carbono	0.225
Etano	0.098
Metano	0.008
Metanol	0.559
Monóxido de carbono	0.049
Nitrógeno	0.040
Oxígeno	0.021
Propano	0.152
Sulfuro de hidrógeno	0.100

FUENTE: R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

- Calcule la **temperatura reducida**, $T_r = T/T_c$.
- Estime B con las siguientes ecuaciones:

$$B_0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \tag{5.3-3}$$

$$B_1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \tag{5.3-4}$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c}(B_0 + \omega B_1) \tag{5.3-5}$$

- Sustituya, en la ecuación 5.3-2, los valores de B y de cualquiera de las variables P y $\hat{V}$ que conozca, y despeje la otra variable. Resuelva en forma directa para P. Si va a determinar $\hat{V}$, la ecuación puede reordenarse en forma cuadrática y resolverse aplicando la fórmula para este tipo de ecuaciones. Por lo general, una de las dos soluciones es razonable y la otra no, y debe descartarse; en caso de duda, estime $\hat{V}$ mediante la ecuación de estado de los gases ideales y acepte la solución de la ecuación virial más cercana a $\hat{V}_{\text{ideal}}$.

EJEMPLO 5.3-1 ***La ecuación virial trunca***

Se colocan 2 gramos-mol de nitrógeno en un tanque de 3 litros a $-150.8°C$. Estime la presión del tanque aplicando la ecuación de estado de los gases ideales y después usando la ecuación de estado virial trunca hasta el segundo término. Tomando la segunda estimación como la correcta, calcule el porcentaje de error que se produce al usar la ecuación de los gases ideales en las condiciones del sistema.

SOLUCIÓN $T = (-150.8 + 273.2)\text{ K} = 122.4\text{ K}$ y $\hat{V} = 3.00\text{ L}/2.00\text{ mol} = 1.50\text{ L/mol}$. Por la ecuación de estado de los gases ideales,

$$P_{\text{ideal}} = \frac{RT}{\hat{V}} = \frac{0.08206\text{ L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\left|\frac{123\text{ K}}{}\right|\frac{1\text{ mol}}{1.50\text{ L}} = \boxed{6.73\text{ atm}}$$

El procedimiento para resolver la ecuación virial es como sigue:

- Tabla B.1 $\Longrightarrow (T_c)_{N_2} = 126.2\text{ K}, (P_c)_{N_2} = 33.5\text{ atm}$
  Tabla 5.3-1 $\Longrightarrow \omega_{N_2} = 0.040$
- $T_r = \dfrac{T}{T_c} = \dfrac{122.4\text{ K}}{126.2\text{ K}} = 0.970$
- Ecuación 5.3-3 $\Longrightarrow B_0 = 0.083 - \dfrac{0.422}{0.970^{1.6}} = -0.36$

  Ecuación 5.3-4 $\Longrightarrow B_1 = 0.139 - \dfrac{0.172}{0.970^{4.2}} = -0.056$

  Ecuación 5.3-5 $\Longrightarrow B = \dfrac{\left(0.08206\dfrac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(126.2\text{K})}{33.5\,\text{atm}}[-0.36 + 0.040(-0.056)]$

  $= -0.113\,\text{L}/\text{mol}$
- Ecuación 5.3-2 $\Longrightarrow P = \dfrac{RT}{\hat{V}}\left(1 + \dfrac{B}{\hat{V}}\right)$

  $$= \frac{\left(0.08206\dfrac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(122.4\,\text{K})}{150\text{ L}/\text{mol}}\left(1 + \frac{-0.113\text{ L}/\text{mol}}{1.50\text{ L}/\text{mol}}\right) = \boxed{6.19\text{ atm}}$$

  El error en la presión calculada aplicando la ecuación de estado de los gases ideales es

  $$\epsilon = \frac{P_{\text{ideal}} - P}{P} \times 100\% = \boxed{8.7\%\text{ error}}$$

Se han desarrollado otras formas de la ecuación virial de estado para compuestos y mezclas específicos. Por ejemplo, la **ecuación de Benedict-Webb-Rubin** (BWR), que tiene ocho constantes empíricas, se ha empleado de manera extensa para hidrocarburos ligeros y otros gases no polares. *El Manual de Perry* (ver la nota de pie de página 2) describe la ecuación de estado BWR y da las ocho constantes para diversos gases en las pp. 3-270 a 3-272.

5.3c Ecuaciones cúbicas de estado

Diversas relaciones analíticas de *PVT* se denominan **ecuaciones cúbicas de estado** porque, cuando se expanden, dan ecuaciones de tercer orden para el volumen específico. La **ecuación de estado de Van der Waals** fue la primera de estas expresiones, y sigue siendo útil para discutir desviaciones del comportamiento ideal.

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a}{\hat{V}^2} \quad \textbf{(5.3-6)}$$

donde

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \qquad b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

En la derivación de Van der Waals el término $a/\hat{V}^2$ se refiere a las fuerzas de atracción entre las moléculas y b es una corrección que toma en cuenta el volumen que ocupan las propias moléculas.[5]

Reid, Prausnitz y Poling (vea la nota de pie de página 1) discuten otras ecuaciones de estado cúbicas importantes, incluyendo las ecuaciones de **Redlich-Kwong**, **Soave-Redlich-Kwong** (SRK) y **Peng Robinson**. Dichas ecuaciones son empíricas, pero han probado ser muy acertadas para describir gran variedad de sistemas. A continuación emplearemos la expresión SRK para ilustrar las características generales de las ecuaciones de estado cúbicas.

La ecuación de estado SRK es

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{\alpha a}{\hat{V}(\hat{V} + b)} \quad \textbf{(5.3-7)}$$

donde los parámetros a, b y α son funciones empíricas de la temperatura y la presión críticas (T_c y P_c de la tabla B.1), el factor acéntrico de Pitzer (ω de la tabla 5.3-1), y la temperatura del sistema. Las siguientes correlaciones se emplean para estimar estos tres parámetros:

$$a = 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad \textbf{(5.3-8)}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad \textbf{(5.3-9)}$$

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.1561\omega^2 \quad \textbf{(5.3-10)}$$

$$T_r = T / T_c \quad \textbf{(5.3-11)}$$

$$\alpha = \left[1 + m\left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2 \quad \textbf{(5.3-12)}$$

EJEMPLO 5.3-2 ***La ecuación de estado SRK***

Un cilindro de gas con volumen de 2.50 m^3 contiene 1.00 kmol de dióxido de carbono a $T = 300$ K. Emplee la ecuación de estado SRK para estimar la presión del gas en atm.

SOLUCIÓN El volumen molar específico se calcula como

$$\hat{V} = \frac{V}{n} = \frac{2.5\ \text{m}^3}{1.00\ \text{kmol}} \left| \frac{10^3\ \text{L}}{1\ \text{m}^3} \right| \frac{1\ \text{kmol}}{10^3\ \text{mol}} = 2.50\ \text{L/mol}$$

---

[5] B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, 2a. edición, Prentice Hall, Englewood Cliffs, p. 41.

De la tabla B.1, $T_c = 304.2$ K y $P_c = 72.9$ atm, y de la tabla 5.3-1, $\omega = 0.225$. Los parámetros de la ecuación de estado SRK se evalúan empleando las ecuaciones 5.3-7 a 5.3-12:

$$\text{Ecuación 5.3-8} \quad \Longrightarrow a = 0.42747 \frac{\{[0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm/(mol} \cdot \text{K)}](304.2 \text{ K})\}^2}{72.9 \text{ atm}}$$

$$= 3.654 \text{ L}^2 \cdot \text{atm/mol}^2$$

$$\text{Ecuación 5.3-9} \quad \Longrightarrow b = 0.08664 \frac{[0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm/(mol} \cdot \text{K)}](304.2 \text{ K})}{72.9 \text{ atm}}$$

$$= 0.02967 \text{ L/mol}$$

$$\text{Ecuación 5.3-10} \quad \Longrightarrow m = 0.8263$$

$$\text{Ecuación 5.3-11} \quad \Longrightarrow T_r = 0.986$$

$$\text{Ecuación 5.3-12} \quad \Longrightarrow \alpha = 1.0115$$

Ahora, la ecuación SRK (5.3-7) puede resolverse para determinar la presión del tanque:

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{\alpha a}{\hat{V}(\hat{V} + b)}$$

$$= \frac{[0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm/(mol} \cdot \text{K)}](300 \text{ K})}{[(2.50 - 0.02967)\text{L/mol}]} - \frac{1.0115(3.654 \text{ L}^2 \cdot \text{atm/mol}^2)}{(2.50 \text{ L/mol})[(2.50 + 0.02967) \text{ L/mol}]}$$

$$= \boxed{9.38 \text{ atm}}$$

El uso de la ecuación de estado de los gases ideales conduce a una presión estimada de 9.85 atm (*verifíquelo*), una desviación de 5% respecto al valor determinado con mayor exactitud mediante la expresión SRK.

Para evaluar el volumen de un sistema a una temperatura y presión dadas mediante una ecuación de estado cúbica, se requiere un procedimiento de prueba y error. Una hoja de cálculo resulta ideal para resolver problemas de este tipo. El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento.

EJEMPLO 5.3-3 ***Cálculo de volúmenes mediante la ecuación de estado SRK***

Una corriente de propano a temperatura $T = 423$ K y presión P (atm) fluye a una velocidad de 100.0 kmol/h. Emplee la ecuación de estado SRK para estimar la velocidad de flujo volumétrico de la corriente cuando $P = 0.7$ atm, 7 atm y 70 atm. En cada caso, calcule las diferencias en porcentajes entre las predicciones de la ecuación SRK y la ecuación de estado de los gases ideales.

SOLUCIÓN

El cálculo de $\hat{V}$(L/mol) se hace como sigue: la ecuación de estado SRK se escribe en la forma

$$f(\hat{V}) = P - \frac{RT}{\hat{V} - b} + \frac{\alpha a}{\hat{V}(\hat{V} + b)} = 0$$

se buscan los valores de T_c, P_c y ω; se calculan a, b y α a partir de las fórmulas dadas; se sustituyen los valores dados de T y P; y se obtiene el valor de $\hat{V}$ para el cual $f(\hat{V}) = 0$ se encuentra por prueba y error. La diferencia en porcentaje entre $\hat{V}_{SRK}$ y $\hat{V}_{ideal}(= RT/P)$ es

$$D(\%) = \frac{\hat{V}_{ideal} - \hat{V}_{SRK}}{\hat{V}_{SRK}} \times 100\%$$

Una vez que se conoce $\hat{V}$ para una P dada, la velocidad de flujo volumétrico correspondiente a la velocidad de flujo molar de 100.0 kmol/h se obtiene como

$$\dot{V}(\text{m}^3/\text{h}) = \frac{\hat{V}(\text{L})}{(\text{mol})} \left| \frac{10^3 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \right| \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \left| \frac{100.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \right. = 100.0\ \hat{V}(\text{l/mol})$$

	A	B	C	D	E	F
1	**Hoja de cálculo para el ejemplo 5.3-3**					
2						
3	T_c =	369.9	P_c =	42.0	ω =	0.152
4	a =	9.3775	b =	0.06262	m =	0.7173
5	T =	423	T_r =	1.14355	α =	0.903
6						
7	P	$\hat{V}_{ideal}$	$\hat{V}$	$f(\hat{V})$	D	$\dot{V}$
8	(atm)	(L/mol)	(L/mol)	(atm)	(%)	(m^3/h)
9	0.7	49.59	49.41	1.6E−5	0.37%	4941
10	7	4.959	4.775	9.9E−6	3.9%	478
11	70	0.4959	0.2890	9.2E−5	72%	28.9

[B4] = 0.42747*(0.08206*B3)**2/D3
[D4] = 0.08664*0.08206*B3/D3
[F4] = 0.48508 + 1.55171*F3−0.1561*F3**2
[D5] = B5/B3
[F5] = (1 + F4*(1−SQRT(D5)))**2
[B9] = 0.08206*$B$5/A9
[C9] = 49.588
[D9] = A9−0.08206*$B$5/(C9−$D$4) +$F$5*$B$4/(C9*(C9 + $D$4))
[E9] = 100*(B9−C9)/C9
[F9] = 100*C9

Figura 5.3-1 Hoja de cálculo para el ejemplo 5.3-3.

Estos cálculos se efectúan con facilidad empleando una hoja de cálculo. La figura 5.3-1 muestra una de las numerosas configuraciones de la hoja de cálculo que podrían crearse con este fin, junto con las fórmulas que se introducirían a celdas selectas. Las constantes críticas del propano (T_c = 369.9 K y P_c = 42.0 atm) se toman de la tabla B.1 y el factor acéntrico de Pitzer (ω = 0.152) de la tabla 5.3-1. En las fórmulas de hojas de cálculo, el doble asterisco significa exponenciación. (En muchas de estas hojas se emplea el símbolo de diamante para este fin.) Observe que la ecuación de estado de los gases ideales funciona muy bien a 0.7 atm y bastante bien a 7 atm, pero a 70 atm las diferencias entre las dos estimaciones de $\hat{V}$ son considerables.

Al construir la hoja de cálculo se introducen los contenidos de las Filas 1, 3-5, 7 y 8 de la manera exacta en que se indica, excepto por las fórmulas dadas en las Celdas B4, D4, F4, D5 y F5. Después de introducir los contenidos de las celdas de la Fila 9, se copian en las Filas 10 y 11, y las presiones de la Columna A se cambian luego a los valores deseados. Las entradas de las Celdas C9-C11 (las suposiciones iniciales para $\hat{V}$) son los valores copiados de las celdas adyacentes en la Columna B (los valores obtenidos empleando la ecuación de estado de los gases ideales). Después se obtienen los valores correctos por prueba y error; por ejemplo, variando el valor de la Celda C9 hasta que el valor de la Celda C9 sea lo bastante cercano a cero, y lo mismo para las Filas 10 y 11. La búsqueda se realiza de manera conveniente con la herramienta *goalseek* de la hoja de cálculo. Si no es experto en el uso de hojas de cálculo, es recomendable que construya ésta e intente reproducir los resultados que se dan.

Recuerde que la ecuación de estado SRK (y cualquier otra ecuación de estado) constituye en sí una aproximación. Volviendo al ejemplo anterior, un estudio publicado proporciona datos experimentales para el comportamiento *PVT* del propano.[6] Los datos indican que a 423 K y 70 atm, el valor de $\hat{V}$ es 0.2579

[6] R. D. Gray, N. H. Rent, y D. Zudkevitch, *AIChE Journal*, **16**, 991.

L/mol. El porcentaje de error en la estimación SRK ($\hat{V}$ = 0.2890 L/mol) es 12%, y es bastante significativo y el de la estimación de los gases ideales ($\hat{V}$ = 0.4959 L/mol) es 92%.

Todas las ecuaciones de estado tienen parámetros que se obtienen ajustando expresiones empíricas a datos *PVT* experimentales. El ajuste puede ser excelente en los rangos de temperatura y presión donde se obtuvieron los datos, pero puede resultar muy malo para otras condiciones. Intente siempre determinar la región de validez de cualquier ecuación de estado que desee usar. Si las condiciones se alejan mucho de esta región, no hay garantía de la exactitud de la ecuación.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Por qué la ecuación de estado SRK se denomina *ecuación cúbica de estado*?
2. ¿Qué propiedades físicas de una especie es necesario consultar para emplear la ecuación de estado SRK? ¿En qué parte de este libro puede encontrar los valores de estas propiedades?
3. La ecuación de estado SRK se usará para determinar una de las variables T, P y $\hat{V}$ a partir de los valores dados de las otras dos. Clasifique los siguientes problemas del más sencillo al más difícil: (a) dadas T y P, encontrar $\hat{V}$; (b) dadas T y $\hat{V}$, encontrar P; y (c) dadas P y $\hat{V}$, encontrar T.
4. Explique en sus propias palabras por qué las estimaciones que se obtienen empleando una ecuación de estado pueden ser inexactas y cuándo es necesario tener especial cuidado al interpretarlas.

5.4 ECUACIÓN DE ESTADO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

El **factor de compresibilidad** de una especie gaseosa se define como la relación

$$z = \frac{P\hat{V}}{RT} \tag{5.4-1}$$

Si se comporta como gas ideal, $z = 1$. El grado en que z difiere de 1 es una medida del grado en el que el gas se aleja del comportamiento ideal.

La ecuación 5.4-1 puede reordenarse para formar la **ecuación de estado del factor de compresibilidad,**

$$P\hat{V} = zRT \tag{5.4-2a}$$

o como $\hat{V} = V/n$ para una cantidad fija de gas y $\dot{V}/\dot{n}$ para una corriente que fluye,

$$PV = znRT \tag{5.4-2b}$$

$$P\dot{V} = z\dot{n}RT \tag{5.4-2c}$$

Una alternativa al uso de la ecuación de estado de los gases no ideales, como las descritas en la sección 5.3, es determinar z y sustituirla en las ecuaciones 5.4-2a, 5.4-2b o 5.4-2c. La siguiente sección describe una aplicación de este método a un sistema para el cual se dispone de valores tabulados de z. Las siguientes secciones presentan métodos para estimar z en ausencia de tablas de datos.

5.4a Tablas del factor de compresibilidad

El *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 2), pp. 2-140 a 2-150, da valores de $z(T, P)$ para aire, argón, CO_2, CO, H_2, CH_4, N_2, O_2, vapor y un número limitado de otros compuestos. Una vez que se conoce z, se puede sustituir en la ecuación de estado del factor de compresibilidad, y a su vez despejar cualquier incógnita.

EJEMPLO 5.4-1 ***Factores de compresibilidad tabulados***

Cincuenta metros cúbicos por hora de metano fluyen por una tubería a 40.0 bar absolutos y 300.0 K. Busque z en la página 2-144 del *Manual de Perry* y úsela para estimar la velocidad del flujo másico en kg/h.

SOLUCIÓN Por la referencia dada, $z = 0.934$ a 40.0 bar y 300.0 K. Reordenando la ecuación 5.4-2c se obtiene

$$\dot{n} = \frac{P\dot{V}}{zRT} = \frac{(40.0 \text{ bar})(50.0 \text{ m}^3/\text{h})}{(0.934)(300.0 \text{ k})} \left| \frac{\text{kmol·K}}{8.314 \text{ m}^3\text{·kPa}} \right| \frac{101.325 \text{ kPa}}{1.01325 \text{ bar}} = 85.9 \text{ kmol/h}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m} = \frac{85.9 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{16.04 \text{ kg}}{\text{kmol}} \right. = \boxed{1370 \text{ kg/h}}$$

5.4b Ley de estados correspondientes y gráficas de compresibilidad

Sería conveniente si el factor de compresibilidad a determinadas temperatura y presión fuera el mismo para todos los gases, de modo que una sola gráfica o tabla de $z(T, P)$ pudiera emplearse para todos los cálculos *PVT*. Por desgracia, la naturaleza no es tan complaciente; por ejemplo, z para el nitrógeno a 0°C y 100 atm es 0.9848, mientras que z para el dióxido de carbono a las mismas temperatura y presión es 0.2020. En consecuencia, para emplear los valores tabulados de z para todos los cálculos *PVT*, como en el ejemplo anterior, sería necesario medir por separado las compresibilidades en función de la temperatura y presión para cada especie química. Las ecuaciones de estado como las de Van der Waals y Soave-Redlich-Kwong se desarrollaron para evitar el tener que reunir la enorme cantidad de datos de z que se requerirían en este caso.

Esta sección presenta un método alternativo. Demostraremos que z puede estimarse para una especie a una temperatura dada, T, y una presión, P, con este procedimiento:

1. Busque (p. ej., en la tabla B.1) la *temperatura crítica*, T_c, y la *presión crítica*, P_c, de la especie.
2. Calcule la *temperatura reducida*, $T_r = T/T_c$, y la *presión reducida*, $P_r = P/P_c$.
3. Consulte el valor de z en una **gráfica general de compresibilidad** donde se grafica z contra P_r para valores específicos de T_r.

La base para calcular z de este modo es la **ley de los estados correspondientes** empírica, la cual dice que *los valores de ciertas propiedades físicas de un gas —como el factor de compresibilidad— dependen en gran medida de la proximidad del gas a su estado crítico. La temperatura y la presión reducidas constituyen una medida de esta proximidad; entre más se acercan T_r y P_r a 1 más cercano está el gas a su estado crítico*. Esta observación sugiere que la gráfica de z contra T_r y P_r debería ser casi igual para todas las sustancias y, de hecho, éste es el caso. Este tipo de diagrama se denomina **gráfica general de compresibilidad**.[7]

La figura 5.4-1 muestra una gráfica general de compresibilidad para los fluidos que tienen un factor de compresibilidad crítico de 0.27.[8] Se ilustran condiciones para gases y líquidos, aunque en las siguientes discusiones sólo consideraremos la estimación de z para gases. Observe las desviaciones cada vez mayores respecto al comportamiento de gas ideal a medida que las presiones se aproximan a P_c (es decir, cuando $P_r \rightarrow 1$).

Las figuras 5.4-2 a 5.4-4 son expansiones de diversas regiones de la figura 5.4-1. El parámetro V_r^{ideal} se introduce en estas figuras para eliminar la necesidad de efectuar cálculos de prueba y error en problemas donde se desconoce la temperatura o la presión. Este parámetro se define en términos del volumen crítico ideal[9] como

$$V_r^{\text{ideal}} = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c^{\text{ideal}}} = \frac{\hat{V}}{RT_c / P_c} = \frac{P_c\hat{V}}{RT_c} \qquad \textbf{(5.4-3)}$$

[7]L. C. Nelson y E. F. Obert, *Trans. ASME*, **76**, 1057.

[8]Una extensión de las gráficas generales que proporciona una exactitud un poco mayor también considera la dependencia de $z(T,P)$ respecto a z_c, el factor de compresibilidad en el punto crítico, que casi siempre varía entre 0.25 y 0.29.

[9]$\hat{V}_c^{\text{ideal}} = RT_c/P_c$ es el volumen molar específico que se calcularía mediante la ecuación de estado de los gases ideales para la temperatura T_c y la presión P_c. No tiene importancia física para el gas en cuestión, a diferencia de T_c, P_c y el *volumen crítico* $\hat{V}_c$, otra propiedad del gas.

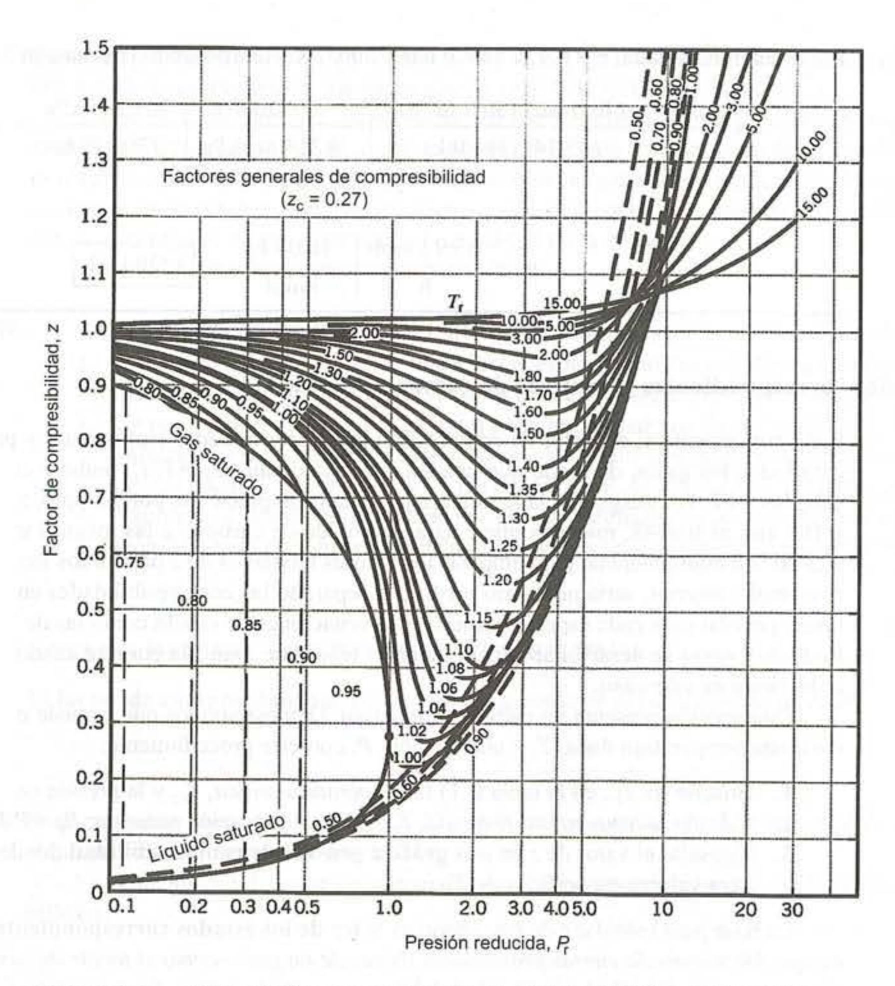


Figura 5.4-1 (Reproducida con autorización de *Chemical Process Principles Charts*, 2ª edición, por O. A. Hougen, K. M. Watson y R. A. Ragatz, John Wiley & Sons, Nueva York).

El procedimiento para emplear la gráfica general de compresibilidad para cálculos de *PVT* es el siguiente:

1. Busque o calcule la temperatura y la presión críticas, T_c y P_c, de la sustancia de interés (tabla B.1).
2. Si el gas es hidrógeno o helio, determine las constantes críticas ajustadas mediante las fórmulas empíricas

$$T_c^a = T_c + 8 \text{ K} \tag{5.4-4}$$

$$P_c^a = P_c + 8 \text{ atm} \tag{5.4-5}$$

Estas ecuaciones se conocen como **correcciones de Newton.**

3. Estime los valores reducidos de las dos variables conocidas (temperatura y presión, temperatura y volumen, o presión y volumen) usando las definiciones

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{5.4-6}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \tag{5.4-7}$$

$$V_r^{\text{ideal}} = \frac{P_c \hat{V}}{RT_c} \tag{5.4-8}$$

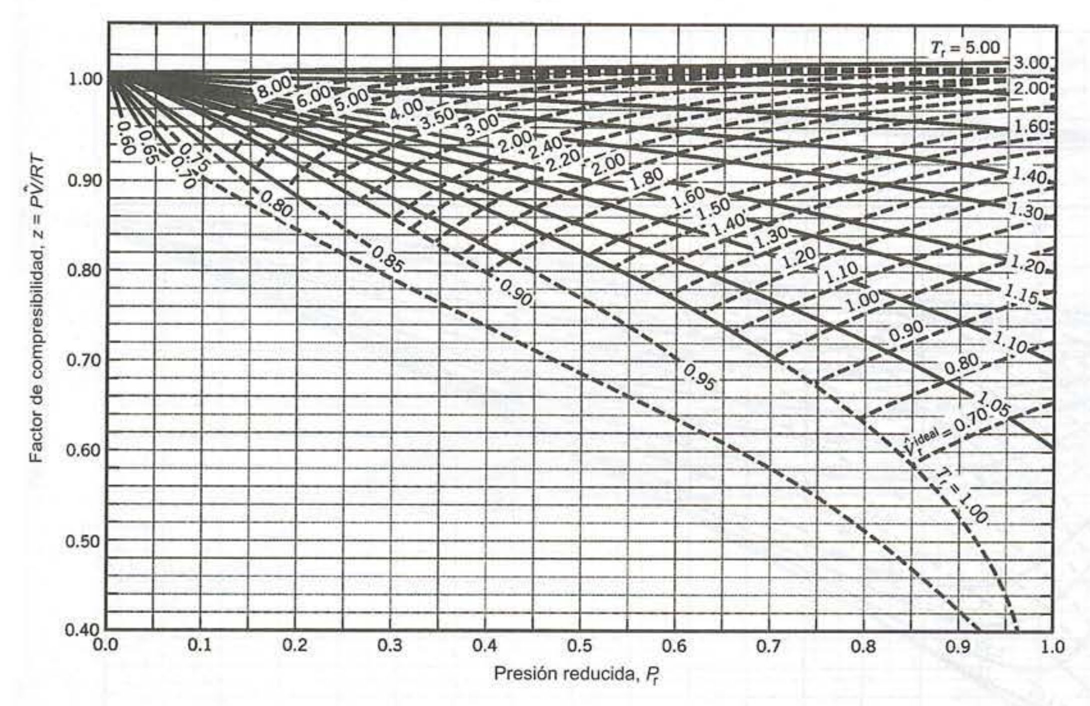


Figura 5.4-2 Gráfica general de compresibilidad a bajas presiones. (Tomado de D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3ª edición, p. 175. Reproducido con autorización de Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

No olvide llevar a cabo las conversiones necesarias de unidades para que las variables reducidas calculadas sean adimensionales. Si el gas es H_2 o He, sustituya en T_c y P_c los valores ajustados de estas cantidades estimados en el paso 2. *Todas las temperaturas y presiones que se empleen en estos cálculos deben ser absolutas.*

4. Emplee las gráficas de compresibilidad para determinar el factor de compresibilidad, y después despeje la variable desconocida de la ecuación de estado del factor de compresibilidad (ecuación 5.4-2).

Esta última expresión, que se usa con la gráfica general de compresibilidad, no es tan exacta como los cálculos realizados con la ecuación de estado de constantes múltiples para *PVT* en condiciones muy alejadas de lo ideal. Más aún, carece de precisión y no puede ajustarse con facilidad a los cálculos de computadora. Sus ventajas incluyen la relativa simplicidad de las operaciones y (como se demostrará) adaptabilidad a mezclas de gases de componentes múltiples.

EJEMPLO 5.4-2 ***La gráfica general de compresibilidad***

Un recipiente de 5 litros a −20.6°C contiene 100 gramos-mol de nitrógeno. Estime la presión en el cilindro.

SOLUCIÓN En la tabla B.1 se ve que la presión y la temperatura críticas del nitrógeno son

$$T_c = 126.2 \text{ K}, \qquad P_c = 33.5 \text{ atm}$$

La temperatura y el volumen reducidos se calculan a partir de las ecuaciones 5.4-6 y 5.4-7 como

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{(-20.6 + 273.2)\text{K}}{126.2\text{K}} = 2.00$$

$$V_r^{ideal} = \frac{\hat{V}P_c}{RT_c} = \frac{5 \text{ L}}{100 \text{ mol}} \bigg| \frac{33.5 \text{ atm}}{126.2 \text{ K}} \bigg| \frac{\text{mol·K}}{0.08206 \text{ L·atm}} = 0.161$$

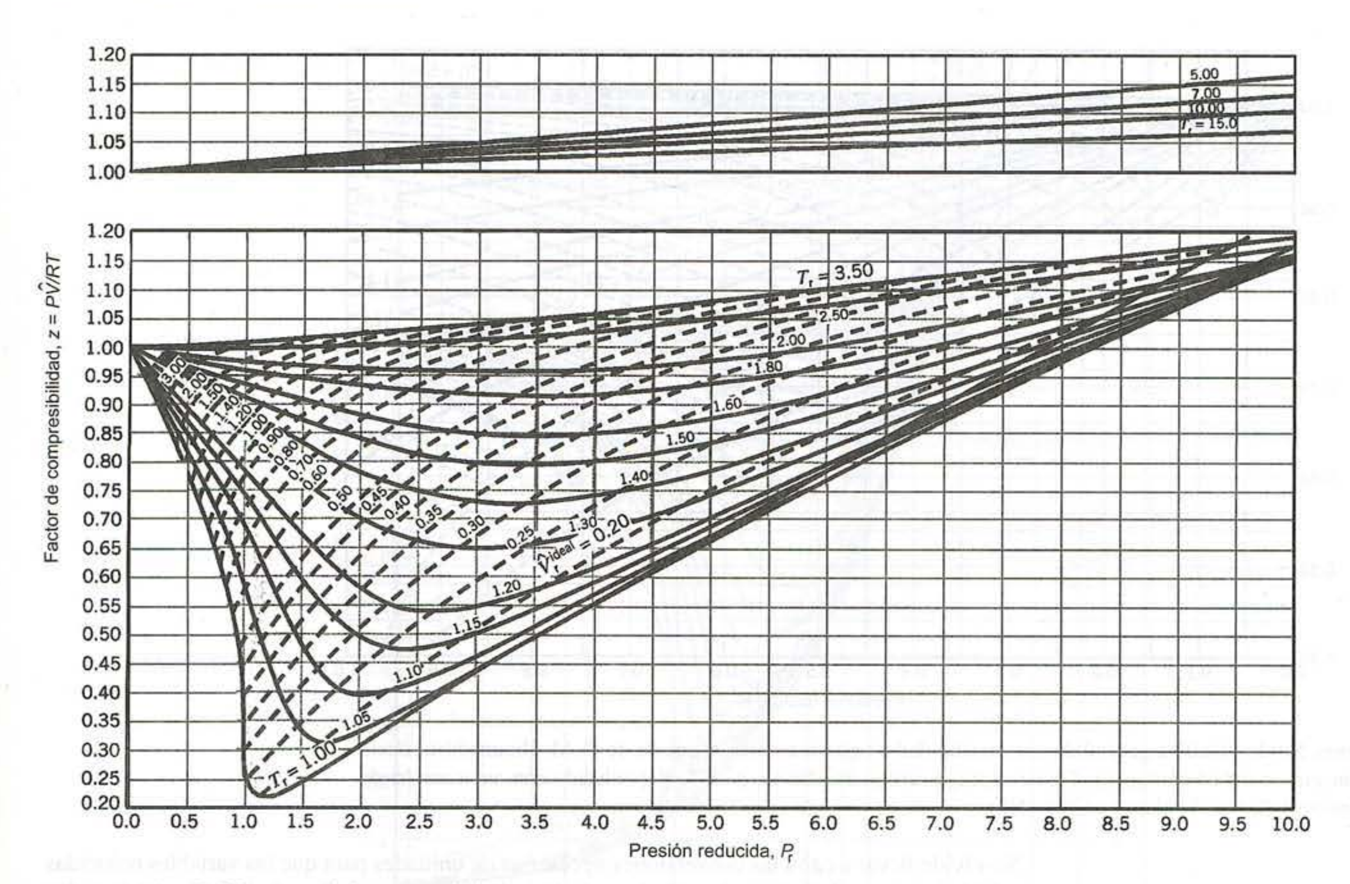


Figura 5.4-3 Gráfica general de compresibilidad a presiones medias. (Tomado de D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3ª edición, p. 176. Reproducido con autorización de Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

En la figura 5.4-4 se ve que la intersección de $T_r = 2$ y $\hat{V}_r^{\text{ideal}} = 0.161$ ocurre muy cerca de $z = 1.77$. Por la ecuación 5.4-2a es posible calcular ahora:

$$P = \frac{zRT}{\hat{V}} = \frac{1.77 \,\Big|\, 0.08206 \text{ L·atm} \,\Big|\, 252.4 \text{ K}}{\Big|\, \text{mol·K} \,\Big|\, 0.05 \text{ l/mol}} = \boxed{733 \text{ atm}}$$

Nota: También puede leer el valor de P_r en la intersección y calcular $P = P_r P_c$; sin embargo, por lo general es más exacto calcular las variables desconocidas determinando z primero y después empleando la ecuación de estado, como se hizo antes.

AUTOEVALUACIÓN

1. Suponga que necesita saber el volumen que ocuparían 10 kmol de H_2 a -190°C y 300 atm. ¿Sería razonable emplear un valor calculado a partir de la ecuación de estado de los gases ideales? ¿Cómo usaría la gráfica general de compresibilidad para estos cálculos?
2. ¿Por qué sería inútil una gráfica como la de la figura 5.4-1 si T y P fueran los parámetros?
3. ¿Cuál es la ley de estados correspondientes y por qué proporciona una base para la gráfica general de compresibilidad?

5.4c Mezclas de gases no ideales

Sin importar que se emplee una correlación analítica o gráfica para describir el comportamiento no ideal de un gas, surgen dificultades cuando el gas contiene más de una especie. Consideremos, por ejemplo, la

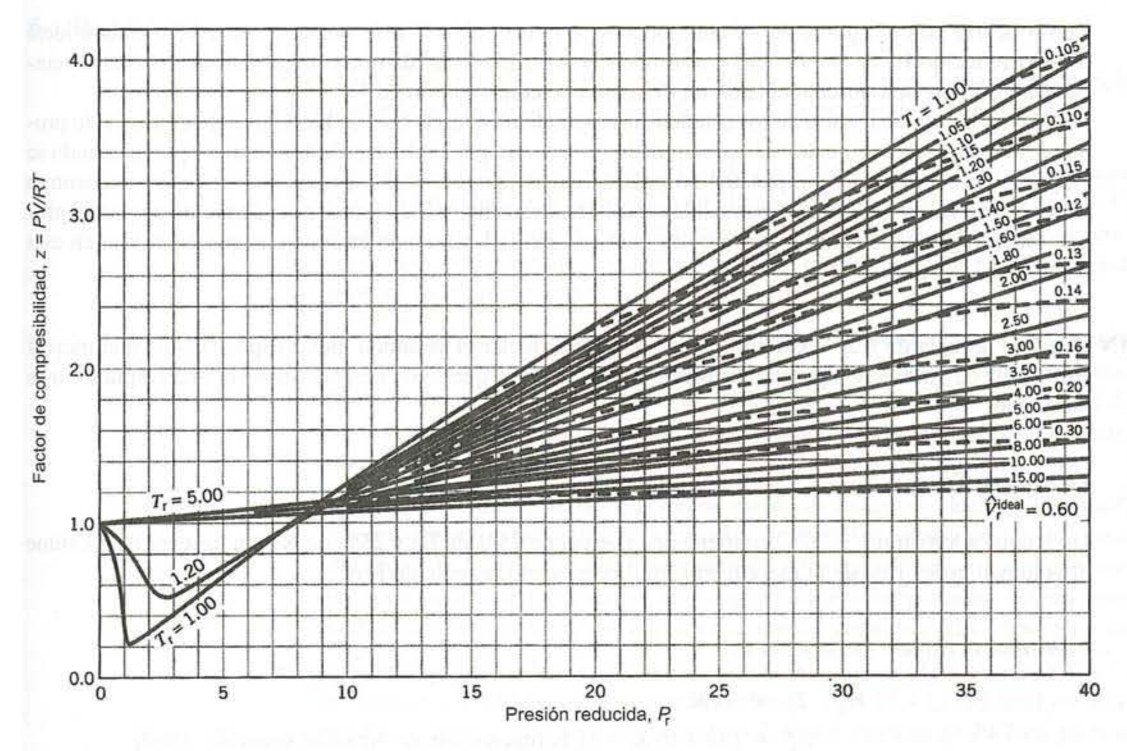


Figura 5.4-4 Gráfica general de compresibilidad a presiones altas. (Tomado de D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3a. edición, p. 177. Reproducido con autorización de Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

ecuación de estado SRK (ecuación 5.3-7): ¿cómo estimaría los parámetros a, b y α si el gas estuviera formado por metano, dióxido de carbono y nitrógeno? Reid, Prausnitz y Poling (ver nota de pie de página 1) resumen las **reglas de mezclas** desarrolladas para estas circunstancias. Ilustraremos los cálculos *PVT* para mezclas con una regla simple desarrollada por Kay[10], la cual emplea gráficas generales de compresibilidad.

La **regla de Kay** calcula las *propiedades pseudocríticas* de las mezclas como promedios simples de las constantes críticas de los componentes puros:[11]

Temperatura pseudocrítica: $$T'_c = y_A T_{cA} + y_B T_{cB} + y_C T_{cC} + \cdots \quad \textbf{(5.4-9)}$$

Presión pseudocrítica: $$P'_c = y_A P_{cA} + y_B P_{cB} + y_C P_{cC} + \cdots \quad \textbf{(5.4-10)}$$

donde y_A, y_B,..., son las fracciones molares de las especies A, B,..., de la mezcla. Suponiendo que se conocen la temperatura T y presión P del sistema, las propiedades pseudocríticas también pueden emplearse para estimar la *temperatura* y la *presión pseudorreducidas* de la mezcla:

Temperatura pseudorreducida: $$T'_r = T/T'_c \quad \textbf{(5.4-11)}$$

Presión pseudorreducida: $$P'_r = P/P'_c \quad \textbf{(5.4-12)}$$

Ahora puede calcular el factor de compresibilidad para una mezcla de gases, z_m, a partir de las gráficas de compresibilidad y estimar las propiedades pseudorreducidas y $\hat{V}$ de la mezcla como

$$\hat{V} = \frac{z_m RT}{P} \quad \textbf{(5.4-13)}$$

[10]W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1014.

[11]Las constantes pseudocríticas son simplemente parámetros empíricos que han sido de utilidad para correlacionar las propiedades físicas de una mezcla. A diferencia de T_c y P_c para un componente único, T'_c y P'_c carecen de significado físico.

Como ocurre con los gases de un componente, si conoce $\hat{V}$ y T o P, puede estimar el volumen ideal pseudorreducido $\hat{V}_r^{\text{ideal}} = \hat{V}P_c'/RT_c'$ y usar la otra propiedad reducida que conoce para determinar la temperatura o la presión desconocida en un diagrama de compresibilidad.

Lo mismo que la teoría de los estados correspondientes, en la cual se basa, la regla de Kay sólo proporciona valores aproximados de las cantidades que se usa para calcular. Su función es óptima cuando se emplea para mezclas de compuestos no polares cuyas temperaturas y presiones críticas se encuentran dentro de un factor de 2 una respecto a la otra. Reid, Prausnitz y Poling (ver nota de pie de página 1) proporcionan reglas más complejas, pero más exactas, para el mezclado en sistemas que no entran en esta categoría.

AUTOEVALUACIÓN ¿Cuál es la regla de Kay? ¿Cómo la aplicaría para calcular el volumen molar específico de una mezcla equimolar de gases a temperatura y presión dadas? ¿Para qué tipos de gases tendría una respuesta más confiable?

EJEMPLO 5.4-3 ***La regla de Kay***

Un tanque a 800 atm y −70°C contiene una mezcla de 75% de H_2 y 25% de N_2 (en base molar). Estime el volumen específico de la mezcla en L/mol empleando la regla de Kay.

SOLUCIÓN ***Constantes críticas:*** de la tabla B.1:

$$H_2: \quad T_c = 33 \text{ K}$$

$$T_c^a = (33 + 8)\text{ K} = 41 \text{ K (corrección de Newton: ecuación 5.4-4)}$$

$$P_c = 12.8 \text{ atm}$$

$$P_c^a = (12.8 + 8)\text{ atm} = 20.8 \text{ atm (corrección de Newton: ecuación 5.4-5)}$$

$$N_2: \quad T_c = 126.2 \text{ K}$$

$$P_c = 33.5 \text{ atm}$$

Constantes pseudocríticas: de las ecuaciones 5.4-9 y 5.4-10:

$$T_c' = y_{H_2}(T_c^a)_{H_2} + y_{N_2}(T_c)_{N_2} = 0.75 \times 41 \text{ K} + 0.25 \times 126.2 \text{ K} = 62.3 \text{ K}$$

$$P_c' = y_{H_2}(P_c^a)_{H_2} + y_{N_2}(P_c)_{N_2} = 0.75 \times 20.8 \text{ atm} + 0.25 \times 33.5 \text{ atm} = 24.0 \text{ atm}$$

Condiciones reducidas: $T = (-70 + 273)\text{ K} = 203 \text{ K},\ P = 800 \text{ atm}$

$$T_r' = \frac{T}{T_c'} = \frac{203 \text{ K}}{62.3 \text{ K}} = 3.26$$

$$P_r' = \frac{P}{P_c'} = \frac{800 \text{ atm}}{24.0 \text{ atm}} = 33.3$$

Compresibilidad de la mezcla: de la figura 5.4-4:

$$z_m(T_r' = 3.26,\ P_r' = 33.3) = 1.86$$

Cálculo del volumen específico: $P\hat{V} = z_m RT$

$$\Downarrow$$

$$\hat{V}\left(\frac{\text{L}}{\text{mol}}\right) = \frac{z_m T(\text{K})}{P(\text{atm})} \times R\left(\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right) = \frac{(1.86)(203)(0.08206)}{800}\frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$= \boxed{0.0387\frac{\text{L}}{\text{mol}}}$$

5.5 RESUMEN

A menudo en los problemas se pide determinar el valor de una de las cuatro variables P, T, V y n (o $\hat{V}$ y $\dot{n}$) para un material de proceso a partir de valores conocidos de las otras tres.

- Cuando el material es un sólido o líquido y consta de una sola especie, busque la gravedad específica o la densidad en la tabla B.1 o en alguna de las referencias de la p. 187. Como primera aproximación, se asume que el valor tabulado es independiente de la temperatura y presión. Para una estimación más refinada, encuentre y aplique una correlación para la dependencia de la densidad respecto de la temperatura.
- Si el material es una mezcla de líquidos, puede encontrar una tabla de densidad de las mezclas en función de la composición o suponer aditividad de volumen y estimar la densidad de la mezcla mediante la ecuación 5.1-1 o la 5.1-2. Si el material es una solución de líquidos diluidos, puede encontrar una tabla de densidad de las mezclas en función de la composición o considerar que la densidad es la del solvente puro.
- Si el material es un gas, la ecuación de estado de los gases ideales ($PV = nRT$) puede proporcionar una aproximación razonable para cálculos de *PVT*. Esta ecuación funciona mejor a presiones bajas (del orden de 1 atm o menos) y temperaturas altas (en general no mucho menores que 0°C). Una regla práctica es que la ecuación de los gases ideales proporciona estimaciones razonables cuando RT/P es mayor de 5 L/mol para gases diatómicos y mayor de 20 L/mol para otros gases.
- Es normal definir a la *temperatura* y la *presión estándar* (TPE) como 0°C y 1 atm. Estos valores y el *volumen específico estándar* correspondiente, $\hat{V}_s$ = 22.4 L(TPE/mol ⟹ 359 ft^3 − (TPE)/lb-mol, pueden emplearse junto con la ecuación 5.2-5 para cálculos de *PVT* en gases ideales.
- La *presión parcial* de un componente de una mezcla de gases ideales es y_iP, donde y_i es la fracción molar del componente y P es la presión total absoluta. La suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión total.
- El por ciento en volumen de un componente en una mezcla de gases ideales (%v/v), es el mismo que el porcentaje molar de ese componente. Cuando la mezcla de gases no es ideal, el por ciento en volumen carece de significado útil.
- La *temperatura crítica* T_c de una especie es la temperatura más alta a la cual la compresión isotérmica del vapor de la especie da lugar a la formación de una fase líquida aparte, y la *presión crítica* es la presión a la cual se forma esa fase. En la compresión isotérmica de una especie por arriba de su temperatura crítica —un *gas* (al contrario de un *vapor*) o *fluido supercrítico*— da lugar a un fluido de densidad creciente, pero no a una fase líquida aparte.
- Si las condiciones del proceso son tales que la ecuación de estado de los gases ideales constituye una mala aproximación, debe usarse una ecuación de estado específica más compleja para la especie. La mayoría de dichas ecuaciones, incluyendo la de *Soave-Redlich-Kwong* (*SRK*), contienen parámetros ajustables que dependen de las temperatura y presión críticas de la especie, y quizá de otros factores que dependen de la geometría molecular y polaridad de la especie.
- Una alternativa al uso de ecuaciones de estado cuadráticas (como la ecuación virial trunca) y cúbicas (como la de SRK), es utilizar la *ecuación de estado del factor de compresibilidad*: $PV = znRT$. El factor de compresibilidad, z, se define como la proporción $P\hat{V}/RT$, y es igual a 1 cuando el gas se comporta de manera ideal. Para algunas especies puede consultarse en tablas (p. ej., en el *Manual de Perry*) o, de manera más general, estimarse a partir de gráficas generales de compresibilidad (figuras 5.4-1 a 5.4-4).
- La base de las gráficas generales de compresibilidad es la ley de los *estados correspondientes*, una regla empírica que señala que el factor de compresibilidad de una especie a temperatura y presión dadas depende, ante todo, de la *temperatura y presión reducidas*, $T_r = T/T_c$ y $P_r = P/P_c$. Una vez que se determinan estas cantidades es posible usar las gráficas para determinar z y después sustituir el valor en la ecuación de estado del factor de compresibilidad y despejar la variable desconocida.

- Para realizar cálculos de *PVT* para mezclas de gases no ideales, puede aplicar la *regla de Kay*. Determine las *constantes pseudocríticas* (temperatura y presión) ponderando las constantes críticas para cada componente de la mezcla por la fracción molar de dicho componente en esta última; después calcule, igual que antes, las temperatura y presión reducidas y el factor de compresibilidad.
- Recuerde que toda ecuación de estado para gases no ideales es una aproximación, basada con frecuencia en adecuar las constantes ajustables a los datos *PVT* experimentales. Sea escéptico con cualquier valor estimado, en particular si emplea una ecuación de estado fuera del rango de condiciones para la cual fue derivada.
- Si algún cálculo de *PVT* forma parte de un problema de balance de materia y se da o pide un volumen (o una velocidad de flujo volumétrico) para una corriente de proceso, marque n (o $\dot{n}$) y V (o $\dot{V}$) en el diagrama de flujo y considere a una relación de densidad (para sólidos y líquidos) o una ecuación de estado (para gases) como adicional al realizar el análisis de grados de libertad.

PROBLEMAS

Nota: *A menos que se especifique lo contrario, todas las presiones que se dan en estos problemas son absolutas.*

5.1. Una mezcla de líquidos que contiene 40.0% por peso de *n*-octano y el balance de *n*-decano, fluye hacia un tanque montado sobre una balanza. La masa en kg que indica la balanza se grafica contra el tiempo. Los datos caen en una línea recta que atraviesa los puntos (t = 3 min, m = 150 kg) y (t = 10 min, m = 250 kg).

(a) Estime la velocidad de flujo volumétrico de la mezcla líquida.

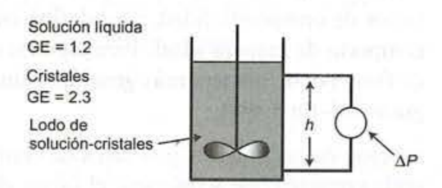
(b) ¿Cuánto pesa el tanque vacío?

5.2. Cuando un líquido o un gas ocupan cierto volumen, se puede suponer que lo llenan en su totalidad. Por otra parte, cuando son partículas sólidas las que ocupan el volumen, siempre quedan espacios (vacíos) entre éstas. La **porosidad** o **fracción vacía** de un lecho de partículas es la proporción (volumen vacío)/(volumen total del lecho). La **densidad total** de los sólidos es la proporción (masa de sólidos)/(volumen total del lecho), y la **densidad absoluta** de los sólidos tiene la definición acostumbrada, (masa de sólidos)/(volumen de sólidos).

Suponga que se colocan 600.0 g de un mineral molido en una probeta graduada, la cual se llena hasta el nivel de 184 cm^3. Después se agregan 100 cm^3 de agua a la probeta y se observa que el nivel asciende hasta la marca de 233.5 cm^3. Calcule la porosidad del lecho de partículas secas, la densidad total del mineral en este lecho, y la densidad absoluta del mineral.

5.3. Dos corrientes de líquido fluyen a velocidad constante hacia una mezcladora. Una es de benceno, que corre a una velocidad medida de 20.0 L/min, y la otra es tolueno. La mezcla entra a un tanque de almacenamiento (diámetro interno = 5.5 m) equipado con un indicador visual de nivel. En un intervalo durante el cual no sale líquido del tanque, se observa que el nivel de líquido en éste se eleva 0.15 m en 1 hora. Calcule la velocidad de flujo del tolueno hacia la mezcladora (L/min) y la composición del contenido del tanque (% por peso de benceno).

5.4. Un lodo contiene cristales de sulfato de cobre pentahidratado [$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$, gravedad específica = 2.3] suspendidos en una solución acuosa de sulfato de cobre (GE del líquido = 1.2). Se emplea un transductor sensible para medir la diferencia de presión, ΔP(Pa), entre dos puntos en el recipiente de la muestra, separados por una distancia vertical de h metros. A su vez esta lectura se emplea para determinar la fracción másica de cristales en el lodo, x_c(kg de cristales/kg de lodo).



(a) Derive una expresión para la lectura del transductor, ΔP(Pa), en términos de la densidad total del lodo, ρ_{sl}(kg/m^3), suponiendo que la fórmula para la cabeza de presión del capítulo 3 ($P = P_0 + \rho g h$) es válida para este sistema bifásico.

(b) Valide la siguiente expresión que relaciona la densidad total del lodo con las densidades del líquido y los cristales sólidos (ρ_i y ρ_c) y la fracción másica de los cristales en el lodo:

$$\frac{1}{\rho_{sl}} = \frac{x_c}{\rho_c} + \frac{(1-x_c)}{\rho_{sl}}$$

(*Sugerencia:* inserte las unidades de todas las variables.)

(c) Suponga que 175 kg del lodo se colocan en el recipiente de la muestra con $h = 0.200$ m, y se obtiene una lectura del transductor $\Delta P = 2775$ Pa. Calcule (i) ρ_{s1}, (ii) x_c, (iii) el volumen total del lodo, (iv) la masa de cristales en el lodo, (v) la masa de sulfato de cobre anhidro ($CuSO_4$ sin agua de hidratación) en los cristales, (vi) la masa de solución líquida, y (vii) el volumen de solución líquida.

***(d)** Elabore un programa de hoja de cálculo para generar una curva de calibración de x_c contra ΔP para este dispositivo. Tome como entradas ρ_c (kg/m^3), ρ_1 (kg/m^3) y h(m), y calcule ΔP(Pa) para $x_c = 0.0, 0.05, 0.10, ..., 0.60$. Corra el programa con los valores de los parámetros en este problema ($\rho_c = 2300$, $\rho_1 = 1200$, y $h = 0.200$). Después, grafique x_c contra ΔP (de ser posible, use un programa de hoja de cálculo para ello), y verifique que el valor de x_c correspondiente a $\Delta P = 2775$ Pa en la curva de calibración concuerde con el valor calculado en el inciso (c).

(e) Derive la expresión del inciso (b). Tome como base 1 kg de lodo [x_c (kg), V_c (m^3) cristales, $(1 - x_c)$(kg), V_l (m^3) líquido], y aplique el hecho de que los volúmenes de los cristales y del líquido son aditivos.

5.5. Emplee la ecuación de estado de los gases ideales para estimar el volumen molar en m^3/mol y la densidad del aire en kg/m^3 a 40°C y una presión manométrica de 3.0 atm.

5.6. Un recipiente contiene un gramo-mol de cloruro de metilo en forma de vapor a 100°C y 10 atm.

(a) Utilice la ecuación de estado de los gases ideales para estimar el volumen del sistema.

(b) Suponga que el volumen real del recipiente es 2.8 litros. ¿Cuál es el porcentaje de error si supone un comportamiento de gas ideal?

5.7. La presión manométrica de un tanque de nitrógeno de 20.0 m^3 a 25°C indica 10 bar. Estime la masa de nitrógeno en el tanque por: (a) solución directa de la ecuación de estado de los gases ideales, y (b) conversión a partir de condiciones estándar. (Vea el ejemplo 5.2-2.)

5.8. Basándose en las condiciones estándar dadas en la tabla 5.2-1, calcule el valor de la constante de los gases, R, en (a) atm·m^3/(kmol·K), y (b) torr·ft^3/(lb-mol·°R).

5.9. El volumen de una **caja seca** (una cámara cerrada a través de la cual fluye nitrógeno seco) es 2.0 m^3. Ésta se mantiene a una presión manométrica positiva ligera de 10 cm H_2O y a temperatura ambiente (25°C). Si desea reemplazar el contenido de la caja cada 5 minutos, calcule la velocidad de flujo másico de nitrógeno en g/min que se requiere por: (a) solución directa de la ecuación de estado de los gases ideales, y (b) conversión a partir de las condiciones estándar.

5.10. Una corriente de aire entra a una tubería con DI de 7.50 cm a 27°C y 1.80 bar y una velocidad de 60.0 m/s (de calibrador). En un punto corriente abajo, el aire fluye por una tubería con DI de 5.00 cm a 60°C y 1.53 bar (manométrico). ¿Cuál es la velocidad del gas en este punto?

5.11. Un cilindro de gas de su laboratorio perdió su etiqueta. Sabe que contiene una sola especie de gas, pero ignora si es hidrógeno, oxígeno o nitrógeno. Para determinarlo, evacua un matraz de 5 litros, lo sella y lo pesa, y después permite que se llene con gas del cilindro hasta que la presión manométrica es igual a 1.00 atm. Vuelve a pesar el matraz y determina que la masa de gas agregado es 13.0 g. La temperatura ambiente es 27°C y la presión barométrica es 1.00 atm. ¿De qué gas se trata?

5.12. Un cilindro de gas lleno de nitrógeno a temperatura y presión estándar tiene masa de 37.289 g. El mismo recipiente lleno con dióxido de carbono a TPE tiene masa de 37.440 g. Cuando se llena con un gas desconocido a TPE, la masa del recipiente es 37.062 g. Calcule el peso molecular del gas desconocido y después indique su probable identidad.

5.13. Se calibra un rotámetro de nitrógeno alimentando N_2 de una compresora a través de un regulador de presión, una válvula de aguja, el rotámetro y un **medidor de prueba seca**, dispositivo que mide el volumen total de gas que pasa a través de él. Se utiliza un manómetro de agua para medir la presión del gas en la salida del rotámetro. Se fija una velocidad de flujo con la válvula de aguja, se anota la lectura del rotámetro, ϕ, y se registra el cambio de lectura del medidor de gas seco (ΔV) para un tiempo de corrida dado (Δt).

*Problema de computadora.

No está a escala

MEDIDOR DE PRUEBA

ROTÁMETRO

VÁLVULA DE AGUJA

COMPRESOR

REGULADOR

N_2

Un día en que la temperatura es 23°C y la presión barométrica 763 mm Hg se obtienen los siguientes datos de calibración:

ϕ	Δt(min)	ΔV (litros)
5.0	10.0	1.50
9.0	10.0	2.90
12.0	5.0	2.00

(a) Prepare un diagrama de calibración de ϕ contra $\dot{V}_{std}$, la velocidad de flujo en cm^3 estándar/min equivalente a la velocidad de flujo real a las condiciones de medición.

(b) Suponga que se va a usar la combinación rotámetro-válvula para fijar la velocidad de flujo a 0.010 mol N_2/min. ¿Qué lectura del rotámetro debe mantenerse por ajuste de la válvula?

5.14. La velocidad de flujo necesaria para dar una lectura específica en un medidor de orificio varía de manera inversa como la raíz cuadrada de la densidad del fluido; es decir, si el fluido tiene densidad ρ_1(g/cm^3) y fluye a velocidad $\dot{V}_1$ (cm^3/s), se obtiene una lectura de medidor ϕ, y la velocidad de flujo del fluido con densidad ρ_2 que se requiere para dar la misma lectura es

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1(\rho_1/\rho_2)^{1/2}$$

(a) Suponga que usa un medidor de orificio calibrado con nitrógeno a 25°C y 758 mm Hg para determinar la velocidad de flujo de una corriente de proceso de hidrógeno a 50°C y 1800 mm Hg, y el valor que lee en el diagrama de calibración es 350 cm^3/s. Calcule la velocidad de flujo volumétrico verdadera del gas.

(b) Repita el inciso (a), pero ahora suponga que el fluido de proceso contiene 25 mol% de CH_4 y el balance de C_3H_8.

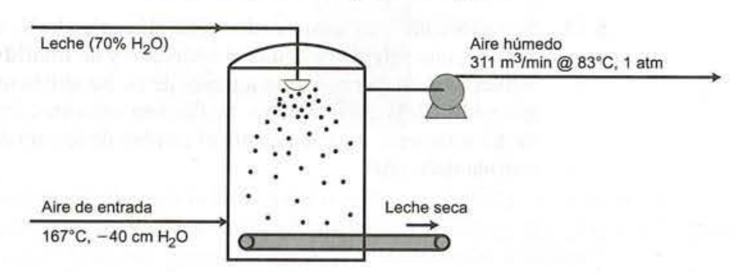
5.15. Se diseñó un dispositivo para medir la velocidad de flujo del dióxido de carbono que se desprende de un reactor de fermentación. El reactor está sellado, excepto por un tubo que permite que el dióxido de carbono que se genera burbujee en una solución de jabón y pase a un tubo de vidrio vertical con diámetro interno de 1.2 cm. Al salir de la solución de jabón, el gas hace que delgadas películas del jabón que atraviesan en forma transversal al tubo viajen a todo lo largo del mismo. La temperatura ambiente es 28°C y la presión es 755 mm Hg. Las películas tardan 7.4 s en recorrer la distancia de 1.2 m entre las dos marcas de calibración del tubo.

(a) Dibuje el aparato.

(b) ¿Cuál es la velocidad de generación de CO_2 en mol/min?

5.16. Una corriente de aire (con 21 mol% de O_2 y el resto de N_2) que fluye a velocidad de 10.0 kg/h se mezcla con una corriente de CO_2. El CO_2 entra a la mezcladora a una velocidad de 20.0 m^3/h, a 150°C y 1.5 bar. ¿Cuál es el porcentaje molar de CO_2 en la corriente de producto?

5.17. El **secado por aspersión** es un proceso en el cual un líquido que contiene sólidos disueltos o en suspensión se inyecta a una cámara, a través de una boquilla de aspersión o atomizador de disco centrífugo. La atomización resultante se pone en contacto con aire caliente, el cual evapora la mayor parte o todo el líquido, y los sólidos secos caen sobre una banda transportadora que se encuentra en el fondo de la cámara.



Se produce leche en polvo en un secador por aspersión de 6 m de diámetro por 6 m de alto. El aire entra a 167°C y −40 cm H_2O. La leche que se alimenta al atomizador contiene 70% de aire por masa, y se evapora toda. El gas de salida contiene 12 mol% de agua y sale de la cámara a 83°C y 1 atm (absoluta), a velocidad de 311 m^3/min.

(a) Calcule la velocidad de producción de la leche seca y la velocidad de flujo volumétrico del aire de entrada. Estime la velocidad del aire ascendente (m/s) en la parte inferior del secador.

(b) ¿Qué problema esperaría si la velocidad fuera demasiado alta?

5.18. Muchas referencias indican la gravedad específica de los gases con respecto al aire. Por ejemplo, la gravedad específica del dióxido de carbono es 1.52, relativa al aire a las mismas temperatura y presión. Demuestre que este valor es correcto siempre y cuando sea aplicable la ecuación de estado de los gases ideales.

5.19. Sax y Lewis[12] describen los riesgos de respirar aire que contenga cantidades apreciables de un *asfixiante* (gas que carece de toxicidad específica, pero que al ser inhalado excluye al oxígeno de los pulmones). Cuando el porcentaje molar del asfixiante en el aire alcanza 50%, se dan síntomas notorios de insuficiencia respiratoria, a 75% se produce la muerte en pocos minutos.

Un pequeño cuarto de almacenamiento de 2 m × 1.5 m × 3 m contiene diversos productos químicos caros y peligrosos. Para evitar la entrada sin autorización, el cuarto se mantiene cerrado todo el tiempo y la puerta puede abrirse por ambos lados con una llave. Hay un cilindro de dióxido de carbono líquido en el cuarto. La válvula del cilindro está defectuosa y parte del contenido escapa durante el fin de semana. La temperatura de la habitación es 25°C.

(a) Si la concentración de CO_2 alcanza el nivel mortal de 75 mol%, ¿cuál sería el porcentaje molar de O_2?

(b) ¿Cuánto CO_2 (kg) habrá en la habitación cuando se alcance la concentración mortal? ¿Por qué sería necesario que escapara del cilindro una cantidad mayor que ésta para alcanzar dicha concentración?

(c) Describa un conjunto de sucesos que podrían provocar una fatalidad en la situación descrita. Sugiera por lo menos dos medidas para reducir los riesgos de almacenamiento de esta sustancia aparentemente inocua.

5.20. Un tanque que se encuentra en una habitación a 19°C, se abre de inicio a la atmósfera un día en que la presión barométrica es de 102 kPa. Se introduce en él un bloque de hielo seco (CO_2 sólido) con masa de 15.7 kg y después se sella. La lectura del manómetro del tanque aumenta al principio con rapidez y después con mayor lentitud, hasta llegar a un valor de 3.27 MPa. Suponga que $T_{\text{final}} = 19°C$.

(a) ¿Cuántos moles de aire había en el tanque al inicio? Desprecie el volumen que ocupa el CO_2 en estado sólido y suponga que escapó una cantidad despreciable de CO_2 antes de que se sellara el tanque.

(b) ¿Cuál es la densidad final (g/litro) del gas en el tanque?

(c) Explique la variación de presión observada con el tiempo. De manera más específica, ¿qué ocurre en el tanque durante el aumento inicial rápido de presión, y durante el aumento posterior de presión, más lento?

5.21. En el **proceso de flotación con espuma**, se burbujea aire en una solución acuosa o lodo donde se agrega un agente espumante (jabón). Las burbujas de aire llevan a los sólidos finamente dispersos y los materiales hidrófobos como grasa y aceite a la superficie, donde pueden eliminarse junto con la espuma.

Un lodo que contiene cierto mineral se va a procesar en un tanque de flotación con espuma a razón de 300 ton/h. El lodo consta de 20.0% por peso de sólidos (GE del mineral = 1.2) y el resto es una solución acuosa con densidad cercana a la del agua. El aire se *asperja* (se hace pasar por una boquilla diseñada para producir burbujas pequeñas) en el lodo a razón de 40.0 ft^3 (TPE)/1000 gal de lodo. El punto de entrada del aire es 10 pies por debajo de la superficie de dicho lodo. El contenido del tanque se encuentra a 75°F y la presión barométrica es de 28.3 in. Hg. El diseño del aspersor es tal, que el diámetro promedio de burbuja en la entrada es 2.0 mm.

(a) ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico del aire en estas condiciones de entrada?

(b) ¿En qué porcentaje cambia el diámetro promedio de burbuja desde el punto de entrada hasta la superficie del lodo?

5.22.[13] Hace varias décadas se consideraba que el benceno era un compuesto inocuo con olor agradable y se empleaba en general como solvente de limpieza. Más tarde, se determinó que la exposición crónica a él provoca problemas de salud como anemia y quizá leucemia. El benceno tiene un *nivel permisible de exposición* (NPE) de 1.0 ppm (partes por millón en base molar, que equivalen a una fracción molar de 1.0×10^{-6}) en promedio durante 8 horas.

---

[12] N. I. Sax y R. J. Lewis, *Hazardous Chemicals Desk Reference*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, p. 183.

[13] Tomado de D. A. Crowl, D. W. Hubbard y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, Center for Chemical Process Safety, Nueva York.

La ingeniera de seguridad de la planta desea determinar si la concentración de benceno en el laboratorio excede al NEP. Un lunes a las 9 a.m., 1 p.m. y 5 p.m., obtiene muestras del aire de la habitación (33°C, 99 kPa) en recipientes de acero inoxidable evacuados de 2 litros. Para tomar la muestra, abre la válvula del recipiente y permite que el aire de la habitación entre en éste hasta que la presión del recipiente se iguale con la atmosférica, y después carga el recipiente con helio seco limpio hasta alcanzar una presión de 500 kPa. A continuación, lleva los recipientes al laboratorio analítico, donde la temperatura es de 23°C, los deja ahí un día y después alimenta el gas de cada recipiente a un cromatógrafo de gases (CG), hasta que la presión del recipiente se reduce a 400 kPa. En el orden en que fueron recolectadas, se observa que las muestras que pasan por el CG contienen 0.656 μg (microgramos), 0.788 μg y 0.910 μg de benceno, cada una.

(a) ¿Cuáles eran las concentraciones de benceno (en ppm en base molar) en el aire original de la habitación en los tres momentos de recolección? (Suponga comportamiento de gas ideal.) Diga si la concentración promedio se encuentra por debajo del NEP.

(b) ¿Por qué agregó helio al recipiente la ingeniera tras recolectar la muestra de aire de la habitación? ¿Por qué esperó un día antes de analizar el contenido del recipiente?

(c) ¿Por qué el hecho de determinar que la concentración promedio del benceno se encuentra por debajo del NEP no necesariamente significaría que el laboratorio es seguro en lo que respecta a la exposición al benceno? Indique varios motivos, incluyendo posibles fuentes de error en los procedimientos de muestreo y análisis. (Entre otras cosas, observe el día en que se tomaron las muestras.)

5.23 Un globo de 20 m de diámetro se llena con helio a presión manométrica de 2.0 atm. Un hombre se encuentra parado en la canastilla suspendida debajo del globo y un cable de restricción unido a la canastilla impide que éste se eleve. El globo (sin incluir el gas que contiene), la canastilla y el hombre tienen una masa combinada de 150 kg. Ese día la temperatura es de 24°C y se obtiene una lectura barométrica de 760 mm Hg.

(a) Calcule la masa (kg) y el peso (N) del helio en el globo.

(b) ¿Cuánta fuerza ejerce sobre el globo el cable de restricción? (*Recuerde:* la fuerza de flotación sobre un objeto sumergido es igual al peso del líquido —en este caso, aire— que desplaza el objeto. Desprecie el volumen de la canastilla y su contenido.)

(c) Calcule la aceleración inicial del globo cuando se libera del cable de restricción.

(d) ¿Por qué dejará de elevarse el globo tarde o temprano? ¿Qué datos serían necesarios para calcular la altitud a la cual se detendrá?

(e) Suponga que se calienta el globo en su punto de suspensión en el aire, de modo que la temperatura del helio aumenta. ¿Qué ocurrirá y por qué?

5.24. La Compañía de Gas Cookenwythe bombea gas propano a una planta de producción de polipropileno cercana llamada Químicos Noxivos, Inc. El gas se recibe en la planta de Noxivos a 400 m^3/h, a 4.7 atm manométricas y 30°C. La presión en la compañía Cookenwythe es 8.5 atm manométricas y la temperatura es también 30°C. Noxivos paga a Cookenwythe \$0.60/kg de C_3H_8.

Cierta noche oscura, Sebastián Goniff, ingeniero de Noxivos, quien es en realidad un espía de la Corporación de Plásticos Rancios —principal competidora de Químicos Noxivos y un grupo de chicos muy malos— pone en marcha su plan para desviar el propano de la línea de Cookenwhythe-Noxivos, hacia una tubería subterránea que conduce a una estación secreta de carga de pipas de Rancios, ubicada en medio de un basurero abandonado cercano. Para cubrir la operación, Goniff obtiene un manómetro descompuesto, que quedó atorado a 4.7 atm, y sustituye el de la planta de Noxivos. Ajusta el regulador de presión del gas de modo que la presión manométrica real sea 1.8 atm, da instrucciones por radio a su asociado en el campo para que abra la tubería de Rancios poco a poco, y le dice que se detenga cuando el flujómetro de Noxivos dé una lectura de 400 m^3/h. En consecuencia, la velocidad de flujo y la presión parecerán normales para el lector del medidor de Noxivos, quien no sospecha nada.

El plan procede según está programado, hasta que el asociado percibe el olor del gas, sospecha que hay un fuga cerca de la válvula, y enciende un cerillo para ver si puede ubicarla.

(a) ¿Cuál debe ser la lectura del flujómetro en el extremo de la tubería que se encuentra en Cookenwythe?

(b) ¿Cuánto paga Noxivos a Cookenwythe al mes?

(c) ¿A qué velocidad de flujo de propano (kg/h) deben estar preparados para manejar los camiones de Rancios?

(d) ¿Qué ocurrió?

5.25. Una mezcla de gases ideales contiene 35% de helio, 20% de metano y 45% de nitrógeno por volumen a 2.00 atm absoluta y 90°C. Calcule: (a) la presión parcial de cada componente, (b) la fracción másica de metano, (c) el peso molecular promedio del gas, y (d) la densidad del gas en kg/m^3.

5.26. Hay un porcentaje de combustible en las mezclas combustible-aire denominado *límite inferior de inflamabilidad* (LII), por debajo del cual la mezcla no experimenta ignición. El *límite superior de inflamabilidad* (LSI) es el porcentaje de combustible por encima del cual la ignición no tiene lugar. El LII y el LSI se conocen, juntos, como los *límites de inflamabilidad* del combustible.

Los valores de LII y LSI del propano en aire a 1 atm son, de manera respectiva, 2.05 mol% de C_3H_8 y 11.4 mol% de C_3H_8. Si el porcentaje molar de propano en una mezcla de propano y aire se encuentra entre 2.05% y 11.4%, la mezcla de gas arderá en forma explosiva al exponerse a una flama o chispa; si el porcentaje se encuentra fuera de estos límites, la mezcla es segura —se podría encender un cerillo en ella, pero la flama no se extendería—. Si el porcentaje de propano se encuentra por debajo del LII, se dice que la mezcla es demasiado *pobre* para incendiarse; y si se encuentra por arriba del LSI, se dice que la mezcla es demasiado *rica* para encenderse.

(a) ¿Qué sería más seguro liberar a la atmósfera: una mezcla de aire y combustible demasiado pobre o demasiado rica para encenderse? Explique su respuesta.

(b) Una mezcla de propano y aire que contiene 4.03 mol% de C_3H_8 se alimenta a un horno de combustión. Si hay problemas en el horno, la mezcla se diluye con una corriente de aire puro para asegurar que no se encienda por accidente. Si el propano entra al horno a velocidad de 150 mol C_3H_8/s en la mezcla original de combustible-aire, ¿cuál es la velocidad mínima de flujo molar del aire de dilución?

(c) Se especifica que la velocidad real de flujo molar de aire es 130% del valor mínimo. Suponiendo que la mezcla de combustible (4.03 mol% de C_3H_8) entra al horno a la misma velocidad que en el inciso (b), a 125°C y 131 kPa, y que el aire de dilución entra a 25°C y 110 kPa, calcule la proporción de m^3 de aire de dilución/m^3 de gas combustible y el porcentaje molar de propano en la mezcla diluida.

(d) Dé varios motivos para alimentar aire a una velocidad mayor que el mínimo calculado.

5.27. Un adulto respira cerca de 12 veces por minuto, e inhala casi 500 mL de aire por vez. A continuación se incluyen las composiciones molares del aire que inhala y exhala:

Especie	Gas inhalado (%)	Gas exhalado (%)
O_2	20.6	15.1
CO_2	0.0	3.7
N_2	77.4	75.0
H_2O	2.0	6.2

El gas inhalado se encuentra a 24°C y 1 atm, y el exhalado a la temperatura y presión del organismo, 37°C y 1 atm. El nitrógeno no entra a la sangre en los pulmones, de modo que $(N_2)_{entra} = (N_2)_{sale}$.

(a) Calcule las masas de O_2, CO_2 y H_2O transferidas de los gases pulmonares a la sangre, o viceversa (especifique cuál), por minuto.

(b) Calcule el volumen de aire exhalado por mililitro inhalado.

(c) ¿A qué velocidad (g/min) pierde peso el individuo sólo por respirar?

5.28. Como sabe todo aquél que ha encendido una chimenea, cuando hay fuego en el hogar, se induce una pequeña **succión** o leve vacío, que hace que los gases calientes de combustión y las partículas que arrastran asciendan y salgan por el tiro. Esto se debe a que el gas caliente de la chimenea es menos denso que el aire a temperatura ambiente, lo cual produce una cabeza hidrostática más baja dentro del tiro que en la entrada del horno. La **succión teórica** D(N/m^2) es la diferencia entre estas cabezas hidrostáticas; la **succión real** toma en cuenta las pérdidas de presión que experimentan los gases que fluyen por el tiro.

Sea T_s(K) la temperatura promedio en un tiro con altura de L(m) y T_a la temperatura ambiente, y sean M_s y M_a el peso molecular promedio de los gases dentro y fuera del tiro de la chimenea. Suponga que las presiones dentro y fuera del tiro son iguales a la presión atmosférica, P_a(N/m^2) (de hecho, la presión dentro del tiro de la chimenea por lo general es un poco más baja).

(a) Use la ecuación de estado de los gases ideales para probar que la succión teórica está dada por la expresión

$$D(\mathrm{N/m^2}) = \frac{P_a\, Lg}{R}\left(\frac{M_a}{T_a} - \frac{M_s}{T_s}\right)$$

(b) Suponga que el gas en un tiro de chimenea de 53 m tiene temperatura promedio de 655 K y contiene 18 mol% de CO_2, 2% de O_2 y 80% de N_2 en un día en que la presión barométrica es 755 mm Hg y la temperatura externa es 294 K. Calcule la succión teórica (cm H_2O) inducida en el horno.

5.29 El fosgeno (CCl_2O) es un gas incoloro que se empleaba como arma química en la Primera Guerra Mundial. Tiene el olor a heno recién cortado (lo cual constituye una buena advertencia si conoce este aroma).

Pete Brouillette, un estudiante innovador de ingeniería química, encontró lo que consideró un proceso nuevo y eficaz donde se utilizaba fosgeno como material inicial. De inmediato armó un reactor y un sistema para analizar la mezcla de reacción con un cromatógrafo de gases. Para calibrar el cromatógrafo (es decir, para determinar su respuesta a una cantidad conocida de fosgeno), hizo el vacío en 15.0 cm de tubería con diámetro externo de 0.635 cm y espesor de pared de 0.559 mm, y después conectó el tubo a la válvula de salida de un cilindro que contenía fosgeno puro. Su idea era abrir la válvula, llenar el tubo con fosgeno, cerrar la válvula, alimentar el contenido del tubo al cromatógrafo y observar la respuesta del instrumento.

Lo que Pete no tomó en cuenta (entre otras cosas) fue que el fosgeno estaba almacenado en el cilindro a presión lo bastante alta como para que fuera un líquido. Al abrir la válvula del cilindro, el líquido fluyó con rapidez hacia el tubo y lo llenó. Ahora tenía un tubo lleno de fosgeno líquido a una presión que el tubo no estaba diseñado para soportar. En un minuto recordó un viaje en tractor con su padre cierta vez en un campo de heno y supo que había una fuga de fosgeno. Salió con rapidez del laboratorio, llamó a la seguridad del campus y les indicó que había ocurrido una fuga tóxica y que era necesario evacuar ese edificio y retirar el tubo y desecharlo. Poco después apareció el personal con máscaras de gas, resolvió el problema e inició una investigación que aún continúa.

(a) Demuestre que una de las razones por las cuales el fosgeno era un arma eficaz era que se acumulaba en los puntos bajos, donde los soldados a menudo se resguardaban.

(b) La intención de Pete era dejar que el tubo se equilibrara a temperatura ambiente (23°C) y presión atmosférica. ¿Cuántos gramos-mol de fosgeno contendría la muestra alimentada al cromatógrafo si su plan hubiese funcionado?

(c) El laboratorio en el cual estaba trabajando Pete tenía un volumen de 2200 ft^3, la gravedad específica del fosgeno líquido es 1.37, y Pete había leído que la concentración máxima "segura" de fosgeno en aire es 0.1 ppm (0.1×10^{-6} mol CCl_2O/mol aire). ¿Se habría excedido la concentración "segura" si todo el fosgeno líquido del tubo se hubiese salido y evaporado en la habitación? Indique varios motivos por los cuales, aunque no se hubiese excedido el límite, el laboratorio no hubiera sido un sitio seguro.

(d) Mencione varias cosas que hizo Pete (o no hizo) que provocaron que su experimento fuera innecesariamente peligroso.

5.30. Un gas combustible que contiene 86% de metano, 8% de etano y 6% de propano por volumen, fluye a un horno con una velocidad de 1450 m^3/h a 15°C y 150 kPa (manométricas), donde se quema con 8% de aire en exceso. Calcule la velocidad de flujo de aire requerida en SCMH (metros cúbicos estándar por hora).

***5.31.** El flujo de aire a una caldera alimentada con gas se regula mediante un controlador de minicomputadora. Los gases combustibles que se emplean en el horno son mezclas de metano (A), etano (B), propano (C), *n*-butano (D) e isobutano (E). Temperatura, presión y velocidad de flujo volumétrico del gas combustible se miden a intervalos periódicos, y se transmiten a la computadora señales de voltaje proporcionales a los valores de estas variables. Siempre que se emplea un nuevo gas de alimentación se analiza una muestra de éste y se determinan las fracciones molares de cada uno de los cinco componentes y se leen en la computadora. Después se especifica el porcentaje de aire en exceso deseado y la computadora calcula la velocidad de flujo volumétrico necesaria de aire y transmite la señal adecuada a una válvula de control de flujo en la línea del aire.

Las proporcionalidades lineales entre las señales de entrada y salida y las variables de proceso correspondientes pueden determinarse mediante los siguientes datos de calibración:

---
*Problema de computadora.

Temperatura del combustible:	$T = 25.0°C$,	$R_T = 14$
	$T = 35.0°C$,	$R_T = 27$
Presión del combustible:	$P_{\text{manométrica}} = 0$ kPa,	$R_P = 0$
	$P_{\text{manométrica}} = 20.0$ kPa,	$R_P = 6$
Velocidad de flujo del combustible:	$V_f = 0$ m^3/h,	$R_f = 0$
	$V_f = 2.00 \times 10^3$ m^3/h,	$R_f = 10$
Velocidad de flujo del aire:	$V_a = 0$ m^3 TPE/h,	$R_a = 0$
	$V_a = 1.0 \times 10^5$ m^3(TPE)/h,	$R_a = 25$

(a) Haga una hoja de cálculo o escriba un programa para leer los valores de R_f, R_T, R_P, las fracciones molares de componentes del gas x_A, x_B, x_C, x_D y x_E, y el porcentaje de aire en exceso PX, y para calcular e imprimir el valor necesario de R_A.

(b) Corra su programa con los siguientes datos.

R_f	R_T	R_P	x_A	x_B	x_C	x_D	x_E	PX
7.25	23.1	7.5	0.81	0.08	0.05	0.04	0.02	15%
5.80	7.5	19.3	0.58	0.31	0.06	0.05	0.00	23%
2.45	46.5	15.8	0.00	0.00	0.65	0.25	0.10	33%

5.32. La oxidación del óxido nítrico

$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$$

se lleva a cabo en un reactor isotérmico intermitente. El reactor se carga con una mezcla que contiene 20.0% por volumen de NO y el balance de aire a una presión inicial de 380 kPA (absoluta).

(a) Suponiendo comportamiento de gas ideal, determine la composición de la mezcla (fracciones molares de los componentes) y la presión final (kPA) si la conversión de NO es del 90%.

(b) Suponga que la presión del reactor se equilibra (nivela) al final a 360 kPa. ¿Cuál es el porcentaje de conversión en el equilibrio del NO? Calcule la constante de equilibrio de la reacción a la temperatura prevaleciente $K_p[(\text{atm})^{-0.5}]$, definida como

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})}{(p_{NO})(p_{O_2})^{0.5}}$$

donde p_i(atm) es la presión parcial de la especie i (NO_2, NO, O_2) en el equilibrio.

5.33. El monoclorobenceno (M) se produce en forma comercial por cloración catalítica directa del benceno (B) a 40°C y 120 kPa absolutas. En el proceso se genera diclorobenceno como coproducto (D):

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

$$C_6H_5Cl + Cl_2 \rightarrow C_6H_4Cl_2 + HCl$$

Del reactor sale una corriente de líquido y otra de gas. El líquido contiene 49.2% por peso de M, 29.6% de D y el resto de B sin reaccionar. El gas, que se envía a la instalación de tratamiento, contiene 92%(v/v) de HCl y 8% de cloro sin reaccionar.

(a) ¿Qué volumen de gas sale del reactor (m^3/kg de B alimentado)?

(b) La tubería por la cual debe fluir el gas tiene un tamaño tal que la velocidad del gas no es mayor de 10 m/s. Derive una expresión para relacionar el diámetro de la tubería d_p (cm) con la velocidad de alimentación del benceno $\dot{m}_{B0}$ (kg B/min).

(c) En 1996 se proyectó que la demanda de monoclorobenceno disminuiría 6%/año a lo largo del 2000.[14] ¿Qué factores contribuyeron a la reducción de la demanda cuando se efectuó esta proyección?

---

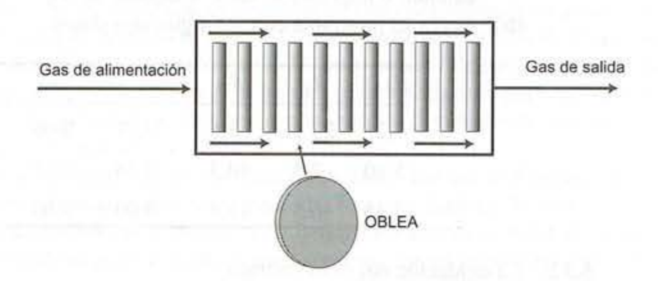
[14]ChemExpo, Schnell Publishing, septiembre 23, 1996. Dirección en la Red: http://www.chemexpo.com/chemexpo2/news/PROFILEsep23.html

5.34.[15] En la operación de *depósito de vapores químicos* (CVD, sus siglas en inglés), un material sólido aislante o semiconductor se forma en una reacción entre una especie gaseosa y otra adsorbida sobre la superficie de *obleas* de silicio (discos de cerca de 10 cm de diámetro y 1 mm de espesor). Las obleas recubiertas se someten a un procesamiento posterior para producir los chips microelectrónicos de las computadoras y en la mayoría de los dispositivos electrónicos de uso actual.

En un proceso de éstos se forma dióxido de silicio (PM = 60.06, GE = 2.67) en la reacción entre diclorosilano gaseoso (DCS) y óxido nitroso adsorbido:

$$SiH_2Cl_2(g) + 2N_2O(ads) \rightarrow SiO_2(s) + 2N_2(g) + 2HCl(g)$$

Una mezcla de DCS y N_2O fluye a través de un "reactor de bote" —una tubería horizontal que contiene de 50 a 100 obleas de silicio de casi 12 cm de diámetro y 1 mm de espesor acomodadas en posición vertical a todo lo largo, con separaciones aproximadas de 20 mm entre cada oblea—. A continuación se muestra una vista lateral del reactor.



El gas de alimentación entra al reactor a velocidad de 3.74 SCMM (metros cúbicos estándar por minuto) y contiene 22.0 mol% de DCS y el balance de N_2O. En el reactor, el gas fluye alrededor de las obleas y el DCS y el N_2O se difunden hacia los espacios entre ellas, el N_2O se adsorbe sobre la superficie de éstas y el N_2O adsorbido reacciona con el DCS gaseoso. El dióxido de silicio que se forma queda en la superficie, y el nitrógeno y el cloruro de hidrógeno pasan a la fase gaseosa y luego salen del reactor junto con los reactivos sin consumir. La temperatura y la presión absolutas en el reactor son constantes, de 900°C y 604 militorr.

(a) El porcentaje de conversión de DCS en determinada posición axial (distancias a lo largo del reactor) es 60%. Calcule la velocidad de flujo volumétrico (m^3/min) del gas en esta posición axial.

(b) La velocidad de formación del depósito de dióxido de silicio por unidad de área de superficie de la oblea está dada por la fórmula

$$r\left(\frac{\text{mol SiO}_2}{\text{m}^2 \cdot s}\right) = 3.16 \times 10^{-8}\, p_{\text{DCS}}\, p_{\text{N}_2\text{O}}^{0.65}$$

donde p_{DCS} y $p_{\text{N}_2\text{O}}$ son las presiones parciales de DCS y N_2O en militorr. ¿Qué valor tiene r en la posición axial en el reactor donde la conversión de DCS es 60%?

(c) Considere una oblea colocada en la posición axial determinada en el inciso (b). ¿Qué espesor tendrá la capa de dióxido de silicio sobre esa oblea tras dos horas de funcionamiento del reactor, suponiendo que la difusión del gas sea lo bastante rápida a la baja presión del reactor para que la composición del gas (y por tanto las presiones parciales de los componentes) sea uniforme en la superficie de la oblea? Exprese su respuesta en angstroms, donde 1 Å = 1.0×10^{-10} m. (*Sugerencia:* puede calcular la velocidad de crecimiento de la capa de SiO_2 en Å/min a partir de r y las propiedades del SiO_2 mencionadas en el problema.) Diga si el espesor sería mayor o menor de este valor en una posición axial más cercana a la entrada del reactor y explique su respuesta en forma breve.

5.35. Una planta de energía de turbinas de gas recibe un embarque de combustible de hidrocarburo cuya composición es incierta pero puede representarse por la expresión C_xH_y. El combustible se quema con exceso de aire. Al analizar el gas producido se obtienen los siguientes resultados en base libre de humedad: 10.5% (v/v) de CO_2, 5.3% de O_2 y 84.2% de N_2.

(a) Determine la proporción molar de hidrógeno respecto al carbono en el combustible (r), donde $r = y/x$, y el porcentaje en exceso de aire que se empleó en la combustión.

[15] Basado en un problema de H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2a. edición, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 323.

(b) ¿Cuál es la proporción de aire respecto al combustible (m^3 de aire/kg de combustible) si el aire se alimenta a la planta de energía a 30°C y 98 kPa?

5.36. La hidracina líquida (GE = 0.82) experimenta una serie de reacciones de descomposición que puede representarse con la siguiente expresión estequiométrica:

$$3\ N_2H_4 \rightarrow 6xH_2 + (1 + 2x)N_2 + (4 - 4_x)NH_3$$

(a) ¿Para qué rango de valores de x tiene significado físico esta ecuación?

(b) Grafique el volumen de gas producido [$V(L)$] a 600°C y 10 bars absolutas que se formaría a partir de 50 litros de hidracina líquida como función de x, abarcando el rango de valores de x determinado en el inciso (b).

(c) Especule sobre los motivos que hacen de la hidracina un buen propulsante.

5.37.[16] Se almacenan productos químicos en cierto laboratorio por volumen $V(m^3)$. Como consecuencia de malas prácticas de laboratorio, una especie peligrosa, A, entra al aire de la habitación (desde el interior de la misma) a velocidad constante $\dot{m}_A$(g A/h). La habitación se ventila con aire limpio que fluye a velocidad constante $\dot{V}_{aire}$ (m^3/h). La concentración promedio de A en el cuarto aumenta hasta alcanzar un valor en estado estacionario $C_{A,r}$ (g A/m^3).

(a) Mencione por lo menos cuatro situaciones por las cuales A entró al aire de la habitación.

(b) Suponga que A se encuentra perfectamente mezclado con el aire de la habitación y derive la fórmula

$$m_A = \dot{V}_{aire} C_A$$

(c) La suposición de mezcla perfecta nunca se justifica cuando el espacio cerrado es una habitación (al contrario, digamos, de un reactor con agitación). En la práctica, la concentración de A varía de un punto en la habitación a otro; es bastante alta cerca del punto donde A entra al aire de la habitación y muy baja en las regiones lejanas a dicho punto, incluyendo el ducto de salida del ventilador. Si decimos que $C_{A,ducto} = kC_A$, donde $k < 1$ es un factor de mezcla no ideal (en general entre 0.1 y 0.5, donde el valor más bajo corresponde a la peor mezcla), entonces la ecuación del inciso (b) se transforma en

$$\dot{m}_A = k\dot{V}_{aire} C_A$$

Utilice esta ecuación y la de estado de los gases ideales para derivar la siguiente expresión para la fracción molar promedio de A en el aire de la habitación:

$$y_A = \frac{m_A}{k\dot{V}_{aire}} \frac{RT}{M_A P}$$

donde M_A es el peso molecular de A.

(d) El *nivel permisible de exposición* (NPE) para el estireno ($M = 104.14$) definido por la U.S. Occupational Safety and Health Administration (Administración de Seguridad Ocupacional y Salud de Estados Unidos) es de 50 ppm (en base molar). Un tanque de almacenamiento abierto que está en un laboratorio de polimerización contiene estireno. Se estima que la velocidad de evaporación de este tanque es 9.0 g/h. La temperatura ambiente es 20°C. Suponiendo que la atmósfera del laboratorio está bastante bien mezclada (de modo que $k = 0.5$), calcule la velocidad de ventilación mínima (m^3/h) necesaria para mantener la concentración promedio de estireno en o por debajo del NPE. Después indique varios motivos por los cuales podría resultar arriesgado trabajar en el laboratorio si se emplea la velocidad de ventilación mínima calculada.

(e) Diga si el nivel de riesgo de la situación descrita en el inciso (d) aumentará o disminuirá en caso de que la temperatura de la habitación aumente. (Es imposible saber si aumentará o disminuirá.) Explique su respuesta citando por lo menos dos efectos de la temperatura en su explicación.

5.38. Se hidrogena propileno en un reactor intermitente:

$$C_3H_6(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$$

Se alimentan cantidades equimolares de propileno e hidrógeno al reactor a 25°C y una presión total absoluta de 32.0 atm. Se eleva la temperatura del reactor a 235°C y se mantiene constante hasta que se haya completado la reacción. La conversión de propileno al principio del periodo isotérmico es 53.2%. Puede suponer comportamiento de gas ideal para este problema, aunque a las altas presiones a que se trabaja esta suposición constituye, en el mejor de los casos, una aproximación muy burda.

[16] Tomado de D. A. Crowl, D. W. Hubbard y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, Center for Chemical Process Safety, Nueva York.

(a) ¿Cuál es la presión final del reactor?
(b) ¿Cuál es la fracción de conversión del propileno cuando P = 35.1 atm?
(c) Construya una gráfica de presión contra fracción de conversión del propileno que comprenda el periodo de operación isotérmico. Utilice la gráfica para confirmar los resultados de los incisos (a) y (b). (Sugerencia: use una hoja de cálculo.)

5.39. Un gas natural contiene 95% por peso de CH_4 y el balance de C_2H_6. Quinientos metros cúbicos por hora de este gas se queman a 40°C y 1.1 bar, con 25% en exceso de aire. El flujómetro de aire se calibra para leer la velocidad de flujo volumétrico a temperatura y presión estándar. ¿Cuál debería ser la lectura del medidor (en SCMH) cuando la velocidad de flujo se fija en el valor deseado?

5.40. Una corriente de nitrógeno caliente y seco fluye por una unidad de proceso que contiene acetona líquida. Una porción considerable de la acetona se vaporiza y el nitrógeno la arrastra. Los gases combinados salen de la unidad de recuperación a 205°C y 1.1 bar y entran a un condensador en el cual una porción de la acetona se licua. El gas restante sale del condensador a 10°C y 40 bar. La presión parcial de acetona en la alimentación al condensador es 0.100 bar, y en el gas efluente del condensador es 0.379 bar. Suponga comportamiento de gas ideal.

(a) Para una base de 1 m^3 de bar alimentado al condensador, calcule la masa de acetona condensada (kg) y el volumen de gas que sale del condensador (m^3).
(b) Suponga que la velocidad de flujo volumétrico del gas que sale del condensador es 20.0 m^3/h. Calcule la velocidad (kg/h) a la cual se vaporiza la acetona en la unidad de recuperación del solvente.

5.41. El amoniaco es uno de los constituyentes químicos de los desechos industriales que deben retirarse en una planta de tratamiento para que estos desechos puedan descargarse con seguridad a un río o estuario. Por lo general el amoniaco se encuentra en el agua de desecho como hidróxido de amonio acuoso ($NH_4^+ + OH^-$). A menudo se lleva a cabo un proceso en dos partes para lograr la eliminación del mismo. Primero se agrega óxido de calcio (CaO) al agua de desecho y se produce la reacción:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2(OH^-)$$

Los iones hidroxilo que se producen en la reacción ocasionan que el equilibrio se desplace a la derecha, dando como resultado la conversión de los iones amonio en amoniaco disuelto:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2O(l)$$

Después se pone aire en contacto con el agua de desecho, eliminando el amoniaco.

(a) Un millón de galones de agua alcalina de desecho que contiene 0.03 mol de NH_3/mol de H_2O se alimenta a una torre de extracción que opera a 68°F. El aire a 68°F y 21.3 psia entra en contacto con el agua de desecho a contracorriente al pasar ésta por la torre. La velocidad de alimentación es 300 ft^3 aire/gal de agua de desecho, y así se retira del agua 93% del amoniaco. Calcule la velocidad de flujo volumétrico del gas que sale de la torre y la presión parcial de amoniaco en este gas.
(b) Explique en forma breve, en términos que un estudiante de primer año de química pueda comprender, el funcionamiento de este proceso. Incluya la constante de equilibrio para la segunda reacción en su explicación.

5.42. Compró un cilindro de gas que, se supone, contiene 5.0 mol% de Cl_2 (± 0.1%) y 95% de aire; pero los experimentos que ha hecho no dieron resultados razonables, por lo cual sospecha que la concentración de cloro en el cilindro de gas es incorrecta.

Para comprobar esta hipótesis, burbujea el gas del cilindro sospechoso en 2.0 L de una solución acuosa de NaOH (12.0 % por peso de NaOH, GE = 1.13) durante una hora exacta. El gas de entrada se alimenta a una presión manométrica de 510 mm H_2O y temperatura de 23°C. Antes de entrar al recipiente, el gas pasa por un flujómetro que indica una velocidad de flujo de 2.00 L/min. Al concluir el experimento, analiza una muestra de la solución residual de NaOH y los resultados indican que el contenido inicial de NaOH se redujo en 23%. ¿Cuál es la concentración de Cl_2 en el gas del cilindro? (Suponga que el Cl_2 se ha consumido totalmente en la reacción $Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$).

5.43. Se combinan dos corrientes de gas húmedo en una cámara de mezclado con calentamiento. La primera contiene 23.5 mol% de etano y 76.5% de etileno en base seca y entra a la cámara a 25°C y 105 kPa a velocidad de 125 L/min. La segunda corriente es aire húmedo y entra a 75°C y 115 kPa a velocidad de 355 L/min. La corriente de producto emerge a 65°C y 1.00 atm. Se utiliza un *higrómetro* para medir el contenido de agua de ambas corrientes de alimentación y de la de producto combinado. La curva de calibración del higrómetro es una línea recta sobre una gráfica semilogarítmica de y (fracción molar de agua) contra R (lectura del higrómetro), que pasa por los puntos ($y = 10^{-4}$, $R = 5$) y ($y = 0.2$, $R = 90$). Se obtienen las lecturas siguientes:

Corriente de alimentación de hidrocarburo: $R = 86.0$

Corriente de alimentación de aire: $R = 12.8$

(a) Derive una expresión para $y(R)$.

(b) Calcule la velocidad de flujo volumétrico de la corriente de producto y la composición molar del gas producido en base seca.

(c) Calcule la presión parcial del agua en el gas producido y la lectura del higrómetro para esta corriente.

5.44. La mayor parte del concreto que se emplea para la construcción de edificios, carreteras, presas y puentes se fabrica con **cemento portland**, sustancia que se obtiene pulverizando el residuo granular duro (**escoria**) de la tostación de una mezcla de arcilla y piedra caliza, y agregando otros materiales para modificar las propiedades de forja del cemento y las propiedades mecánicas del concreto.

La carga para un horno rotatorio de cemento portland contiene 17% de un barro de construcción seco (72% por peso de SiO_2, 16% de Al_2O_3, 7% de Fe_2O_3, 1.7% de K_2O, 3.3% de Na_2O) y 83% de piedra caliza (95% por peso de $CaCO_3$ y 5% de impurezas). Cuando la temperatura del sólido se acerca a los 900°C, la piedra caliza se *calcina* para formar óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono. Conforme la temperatura continúa aumentando hasta casi 1450°C, el óxido de calcio reacciona con los minerales del barro para formar compuestos como $3\,CaO{\cdot}SiO_2$, $3\,CaO{\cdot}Al_2O_3$, y $4\,CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$. La velocidad de flujo de CO_2 procedente del horno es 1350 m^3/h a 1000°C y 1 atm. Calcule las velocidades de alimentación de barro y piedra caliza (kg/h) y el porcentaje en peso de Fe_2O_3 en el cemento final.

5.45. El análisis último de un aceite combustible Núm. 4 es 86.47% por peso de carbono, 11.65% de hidrógeno, 1.35% de azufre y el resto productos inertes no combustibles. El aceite se quema en un horno para generar vapor con 15% de aire en exceso. El aire se precalienta a 175°C y entra al horno a una presión manométrica de 180 mm Hg. El azufre y el hidrógeno del combustible se oxidan en su totalidad a SO_2 y H_2O, 5% del carbono se oxida a CO y el balance forma CO_2.

(a) Calcule la velocidad de alimentación (m^3 aire)/(kg aceite).

(b) Calcule las fracciones molares (en base seca) y las ppm (partes por millón en base húmeda, o moles contenidos en 10^6 moles de gas de combustión húmedo) de las especies de gas de combustión que podrían considerarse riesgos ambientales.

5.46. Una corriente de *n*-pentano líquido fluye a una velocidad de 50.4 L/min a una cámara de calentamiento, donde se evapora hacia una corriente de aire que se encuentra 15% en exceso de la cantidad necesaria para que el pentano se queme en su totalidad. La temperatura y la presión manométrica del aire de entrada son 336 K y 208.6 kPA. El gas caliente fluye hacia un horno de combustión donde se quema una fracción del pentano. El gas producido, que contiene todo el pentano sin reaccionar y nada de CO, pasa a un condensador donde el agua que se formó en el horno y el pentano sin reaccionar se licuan. El gas sin condensar sale del condensador a 275 K y 1 atm absoluta. El condensado líquido se separa en sus componentes, se mide la velocidad de flujo del pentano y se determina que es 3.175 kg/min.

(a) Calcule la fracción de conversión del pentano que se logra en el horno y las velocidades de flujo volumétrico (L/min) del aire de alimentación, del gas que sale del condensador y del condensado líquido antes de que se separe en sus componentes.

(b) Dibuje el aparato que podría haberse usado para separar el pentano y el agua del condensado. (*Sugerencia*: recuerde que el pentano es un hidrocarburo y lo que se dice sobre los aceites (hidrocarburos) y el agua.)

5.47. La corriente de alimentación a una *planta Claus* consta de 20.0 mol% de H_2S y 80.0% de CO_2. Un tercio de la corriente se envía a un horno, donde el H_2S se quema por completo con una cantidad estequiométrica de aire alimentado a 1 atm y 25°C. La reacción es

$$H_2S + \tfrac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

Los gases producidos en esta reacción se mezclan después con los dos tercios restantes de la corriente de alimentación y se mandan a un reactor donde se realiza la siguiente reacción hasta completarse:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$$

Los gases salen del reactor a velocidad de 10.0 m^3/min a 380°C y 205 kPa absolutas. Suponiendo comportamiento de gas ideal, determine la velocidad de alimentación de aire en kmol/min.

5.48. El ácido sulfúrico es el producto químico con el mayor volumen de producción en Estados Unidos. En uno de los primeros procesos para su fabricación, se tuesta (quema) con aire un mineral que contiene piritas de hierro (FeS_2). Las siguientes reacciones tienen lugar en el horno de tostación:

$$2FeS_2(s) + \frac{11}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4SO_2(g) \quad [1]$$
$$2FeS_2(s) + \frac{15}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4SO_3(g) \quad [2]$$

El gas que sale del reactor pasa a un convertidor catalítico donde la mayor parte del SO_2 producido se oxida todavía más a SO_3:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3 \quad [3]$$

Por último, el gas que sale del convertidor pasa por una torre de absorción en la cual el SO_3 es absorbido en agua para producir ácido sulfúrico (H_2SO_4).

(a) Un mineral que contiene 82% por peso de FeS_2 y 18% de productos inertes se alimenta a un horno de tostación. Además, se alimenta aire seco al horno 40% en exceso de la cantidad requerida en teoría para oxidar todo el azufre del mineral hasta SO_3. Se logra 85% de oxidación del FeS_2, 40% de la fracción de conversión de éste forma dióxido de azufre y el resto trióxido de azufre. Dos corrientes salen del tostador: una de gas que contiene SO_2, SO_3, O_2 y N_2, y una de sólidos formada por las piritas sin convertir, óxido férrico y el material inerte del mineral. Calcule la velocidad necesaria de aire en metros cúbicos estándar por 100 kg de mineral tostado y la composición molar y el volumen (SCM/100 kg de mineral) del gas que sale del horno de tostación.

(b) El gas que sale del horno de tostación entra a un convertidor catalítico que opera a 1 atm. La reacción de conversión [3] procede hasta un punto de equilibrio donde las presiones parciales de los componentes satisfacen la relación

$$\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}p_{O_2}^{1/2}} = K_p(T)$$

Los gases se calientan primero a 600°C, temperatura a la cual $K_p = 9.53\ atm^{-1/2}$, y después se enfrían a 400°C, donde $K_p = 397\ atm^{-1/2}$. La velocidad de la reacción hacia la derecha aumenta en forma drástica con la temperatura y es varios órdenes de magnitud mayor a 600°C que a 400°C. Calcule la fracción de conversión en el equilibrio del dióxido de azufre en el convertidor cuando la temperatura es 600°C y cuando es 400°C. Explique en forma breve por qué los gases del convertidor se calientan al inicio y después se enfrían.

(c) Suponiendo que el trióxido de azufre que sale del convertidor se convierta por completo en ácido sulfúrico, ¿cuántos kg de H_2SO_4 se producirán por kg de azufre del mineral? ¿Cuál hubiese sido esta proporción si se hubiera transformado todo el azufre del mineral? Resuma los factores responsables de que la segunda cifra sea mayor que la primera.

5.49. Le asignaron la tarea de medir la constante de equilibrio de la reacción $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ como función de la temperatura. Para ello, obtiene un recipiente rígido de 2 litros equipado con un manómetro, lo evacua y después lo llena con una mezcla de NO_2 y N_2O_4, y calienta el recipiente a $T_0 = 473$ K, temperatura a la cual sabe que el gas es, en esencia, NO_2 puro. En este punto observa que la presión manométrica es 1.00 atm. Entonces reduce la temperatura por etapas, anotando la presión manométrica en el equilibrio a cada temperatura. Obtiene los datos siguientes:

T(K)	473	350	335	315	300
$P_{manométrica}$(atm)	1.00	0.272	0.111	−0.097	−0.224

↑ NO_2 puro (473 K)

(a) ¿Cuántos gramo-mol de NO_2 hay en el recipiente a 473 K?

(b) La constante de equilibrio de la reacción es

$$K_p = p_{NO_2}^2/p_{N_2O_4}$$

donde p_{NO_2} y $p_{N_2O_4}$ son las presiones parciales en el equilibrio de NO_2 y N_2O_4. Derive una ecuación o una serie de ellas para calcular K_p(atm) a partir de valores específicos de T y $P_{manométrica}$. (*Sugerencia:* comience definiendo n_1 y n_2 como moles de NO_2 y N_2O_4 presentes en el equilibrio.) Luego calcule K_p para T = 350 K, 335 K, 315 K y 300 K. (*Sugerencia:* utilice un programa de hoja de cálculo.)

(c) La constante de equilibrio debe variar con la temperatura según la relación

$$K_p = ae^{-b/T}$$

Utilice los resultados del inciso (b) para determinar los valores de a y b mediante un proceso gráfico de ajuste de una curva. [*Sugerencia:* emplee el programa de hoja de cálculo del inciso (b).]

5.50. La demanda por determinado compuesto hidrogenado, S, es 5.00 kmol/h. Este producto químico se sintetiza por la siguiente reacción en fase gaseosa

$$A + H_2 \rightleftharpoons S$$

La constante del equilibrio de la reacción a la temperatura de operación del reactor es

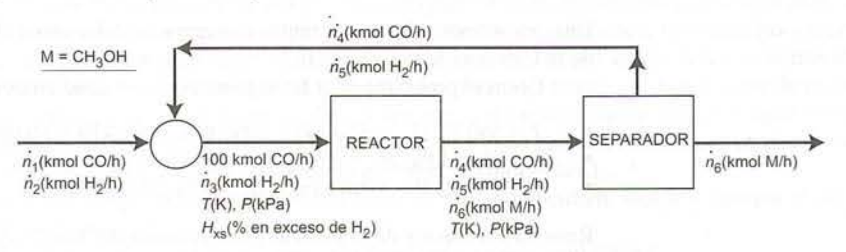
$$K_p = \frac{p_S}{p_A\, p_{H_2}} = 0.1\,\text{atm}^{-1}$$

La alimentación fresca al proceso es una mezcla de A e hidrógeno que se combina con una corriente de recirculación que consta de las mismas dos especies. La mezcla resultante, que contiene 3 kmol A/kmol H_2, se alimenta al reactor, el cual funciona a presión absoluta de 10.0 atm. Los productos de reacción están en equilibrio. El efluente del reactor se envía a la unidad de separación que recupera todo el S en forma casi pura. El A y el hidrógeno que salen de la unidad de separación forman la recirculación que se mezcla con la alimentación fresca del proceso. Calcule las velocidades de alimentación de hidrógeno y de A al proceso en kmol/h y la velocidad de flujo de la corriente de recirculación en SCMH (metros cúbicos estándar por hora).

5.51. El metanol se sintetiza a partir de monóxido de carbono e hidrógeno en la reacción

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

El siguiente es el diagrama del proceso:



La alimentación fresca al sistema, que contiene sólo CO y H_2, se mezcla con una corriente de recirculación formada por las mismas especies. La corriente combinada se calienta y comprime hasta la temperatura T(K) y la presión P(kPa) y se alimenta al reactor. El porcentaje en exceso de hidrógeno en esta corriente es H_{xs}. El efluente del reactor —que también está a T y P— pasa a la unidad de separación donde casi todo el metanol producido en el reactor se condensa y se retira como producto. El CO y el H_2 sin reaccionar constituyen la corriente de recirculación que se mezcla con la alimentación fresca.

Dado que la temperatura de reacción (y por tanto la velocidad de reacción) sea lo bastante alta y la ecuación de estado de los gases ideales constituya una aproximación razonable en las condiciones de salida del reactor (una suposición cuestionable), la relación

$$K_{pc} = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}\, p_{H_2}^2}$$

se acerca al valor del equilibrio

$$K_p(T) = 1.390 \times 10^{-4} \exp\left(21.225 + \frac{9143.6}{T} - 7.492 \ln T + 4.076 \times 10^{-3} T - 7.161 \times 10^{-8} T^2\right)$$

En estas ecuaciones, p_i es la presión parcial de la especie i en kilopascales ($i = CH_3OH$, CO, H_2) y T se da en Kelvin.

(a) Suponga que $P = 5000$ kPa, $T = 500$ K, y $H_{xs} = 5.0\%$. Calcule $\dot{n}_4, \dot{n}_5$ y $\dot{n}_6$, las velocidades de flujo de los componentes (kmol/h) en el efluente del reactor. [*Sugerencia:* use el valor conocido de H_{xs}, los balances atómicos en torno al reactor, y la relación en el equilibrio, $K_{pc} = K_p(T)$, para escribir cuatro ecuaciones en las cuatro variables $\dot{n}_3$ a $\dot{n}_6$; use el álgebra para eliminarlas todas, excepto $\dot{n}_6$, y emplee el método de prueba y error para resolver la ecuación no lineal para $\dot{n}_6$.] Después calcule las velocidades de alimentación de los componentes frescos ($\dot{n}_1$ y $\dot{n}_2$) y la velocidad de flujo (SCMH) de la corriente de recirculación.

***(b)** Escriba un programa de hoja de cálculo para poder realizar las distintas operaciones que se piden en el inciso (a) con la misma base de cálculo (100 kmol CO/h alimentados al reactor) y diferen-

*Problema de computadora.

tes valores especificados de P(kPa), T(K) y H_{XS} (%). La hoja de cálculo deberá tener las columnas siguientes:

A. P(kPa)
B. T(K)
C. H_{xs}(%)
D. K_p(T) × 10^8. (La función dada de T multiplicada por 10^8. Cuando T = 500 K, el valor en esta columna debe ser 91.113.)
E. K_pP^2
F. $\dot{n}_3$. La velocidad (kmol/h) a la cual entra H_2 al reactor.
G. $\dot{n}_4$. La velocidad (kmol/h) a la cual sale CO del reactor.
H. $\dot{n}_5$. La velocidad (kmol/h) a la cual sale H_2 del reactor.
I. $\dot{n}_6$. La velocidad (kmol/h) a la cual sale metanol del reactor.
J. $\dot{n}_{tot}$. La velocidad total de flujo molar (kmol/h) del efluente del reactor.
K. K_{pc} × 10^8. La relación $y_M/(y_{CO}y_{H_2}^2)$ multiplicada por 10^8. Cuando se obtiene la solución correcta, el valor debe ser igual a 1 en la Columna E.
L. $K_pP^2 - K_{pc}P^2$. La columna E − la columna K, que es igual a cero cuando la solución es correcta.
M. $\dot{n}_1$. La velocidad de flujo molar (kmol/h) de CO en la alimentación fresca.
N. $\dot{n}_2$. La velocidad de flujo molar (kmol/h) de H_2 en la alimentación fresca.
O. $\dot{V}_{rec}$(SCMH). La velocidad de flujo de la corriente de recirculación en m^3(TPE)/h.

Una vez introducidas las fórmulas correctas, se debe variar el valor de la Columna I hasta que el valor de la Columna L sea igual a 0.

Corra el programa para las siguientes nueve condiciones (tres de ellas son las mismas):

- T = 500 K, H_{xs} = 5% y P = 1000 kPa, 5000 kPa y 10,000 kPa.
- P = 5000 kPa, H_{xs} = 5%, y T = 400 K, 500 K y 600 K.
- T = 500 K, P = 5000 kPa, y H_{xs} = 0%, 5% y 10%.

Resuma los efectos de la presión y temperatura del reactor, y del exceso de hidrógeno, sobre el rendimiento de metanol (kmol M producidos por 100 kmol CO alimentados al reactor).

(c) Debe encontrar que el rendimiento de metanol aumenta al incrementar la presión y reducir la temperatura. ¿Qué costo se asocia con el incremento de presión?

(d) ¿Por qué es posible que el rendimiento sea muy inferior al valor calculado si la temperatura es demasiado baja?

(e) Si en realidad corriera la reacción a las condiciones dadas y analizara el efluente del reactor, ¿por qué podrían ser muy diferentes los valores de las Columnas F a M de la hoja de cálculo respecto de los valores medidos para estas cantidades? (Mencione varios motivos, incluyendo las suposiciones realizadas al obtener los valores de la hoja de cálculo.)

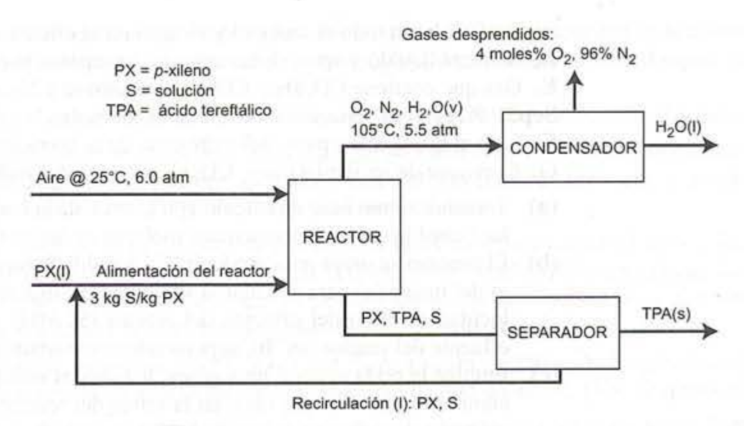
5.52. Se alimentan 1 gramo-mol de CO_2, otro de O_2 y otro de N_2 a un reactor intermitente que se calienta a 3000 k y 5.0 atm. Las dos reacciones que aquí se dan proceden hasta el equilibrio (también se muestran las constante de equilibrio a 3000 K).

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$K_1 = (p_{CO}p_{O_2}^{1/2})/\, p_{CO_2} = 0.3272 \text{ atm}^{1/2}$$
$$\tfrac{1}{2}O_2 + \tfrac{1}{2}N_2 \rightleftharpoons NO$$
$$K_2 = p_{NO}/(p_{O_2}p_{N_2})^{1/2} = 0.1222$$

Calcule la composición en el equilibrio (fracciones molares de los componentes) del contenido del reactor. [*Sugerencia:* exprese K_1 y K_2 en términos del grado de ambas reacciones ξ_1 y ξ_2. (Vea la sección 4.6d.) Después use un programa para resolver ecuaciones o un método de prueba y error, como el de Newton-Raphson (Apéndice A.2), para obtener ξ_1 y ξ_2, y emplee los resultados para determinar las fracciones molares en el equilibrio.]

5.53. El ácido tereftálico (TPA), la materia prima para la manufactura de fibra de poliéster, película y envases para refresco, se sintetiza a partir de p-xileno (PX) por el proceso siguiente:

$$\underbrace{C_8H_{10}}_{PX} + \tfrac{3}{2}O_2 \rightarrow \underbrace{C_8H_6O}_{TPA} + 2\, H_2O$$



Se combina una alimentación fresca de PX líquido puro con una corriente de recirculación que contiene PX y una solución (S) de un catalizador (una sal de cobalto) en un solvente (metanol). La corriente combinada, que contiene S y PX en una relación de masa 3:1, se alimenta a un reactor en el cual 90% del PX se transforma en TPA. También se alimenta al reactor una corriente de aire a 25°C y 6.0 atm absolutas. El aire burbujea a través del líquido y la reacción mencionada antes se realiza bajo la influencia del catalizador. Una corriente líquida que contiene PX sin reaccionar, TPA disuelto y todo el S que llegó al reactor entran a un separador donde se forman cristales sólidos de TPA y se filtran de la solución. El filtrado, que contiene todo el S y el PX que salen del reactor, es la corriente de recirculación. Una corriente de gas que contiene oxígeno y nitrógeno sin reaccionar, así como el agua formada en la reacción, sale del reactor a 105°C y 5.5 atm absolutas y pasa por un condensador en el cual se condensa casi toda el agua. El gas no condensado contiene 4.0 mol% de O_2.

(a) Tomando como base de cálculo 100 kmol de TPA producido/h, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso.

(b) ¿Cuál es la velocidad de alimentación fresca requerida (kmol PX/h)?

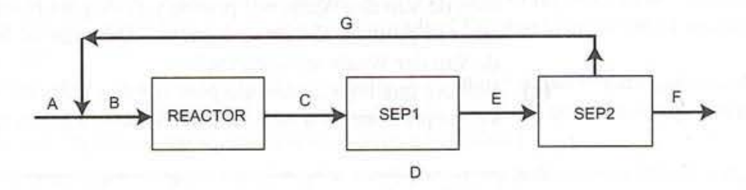
(c) ¿Cuáles son las velocidades de flujo volumétrico (m^3/h) del aire que se alimenta al reactor, del gas que sale de este último y del agua líquida que sale del condensador? Suponga comportamiento de gases ideales para ambas corrientes de gas.

(d) ¿Cuál es la velocidad de flujo másico (kg/h) de la corriente de recirculación?

(e) Explique en pocas palabras las funciones del oxígeno, nitrógeno, catalizador y solvente en el proceso.

(f) En el proceso real, la corriente de condensado líquido contiene agua y PX. Especule sobre lo que podría hacer con dicha corriente para mejorar la economía del proceso. [*Sugerencia:* observe que el PX es caro y recuerde lo que se dice sobre el aceite (los hidrocarburos) y el agua.]

5.54. El siguiente es el diagrama de flujo del proceso para síntesis del metanol.



Las siguientes especificaciones se aplican a las corrientes marcadas y las unidades de proceso:

A. Alimentación fresca— una mezcla de CO, H_2, N_2 y CO_2

B. Alimentación al reactor— 30.0 mol% de CO, 63.0% de H_2, 2.0% de N_2 y 5.0% de CO_2.

Reactor. Ocurren dos reacciones y proceden hasta el equilibrio a 200°C y 4925 kPa absolutas:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH(M), \qquad (K_p)_1 = \frac{p_M}{p_{CO}p_{H_2}^2} = 3.49 \times 10^{-6} \text{kPa}^{-2}$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \qquad (K_p)_2 = \frac{p_M p_{H_2O}}{p_{CO_2}p_{H_2}^3} = 5.19 \times 10^{-8} \text{kPa}^{-2}$$

C. Efluente del reactor— contiene todas las especies de la alimentación y el producto a la temperatura y presión del reactor. Las presiones parciales de las especies cumplen con las dos ecuaciones dadas.

Sep1. Condensa todo el metanol y el agua en el efluente del reactor.
D. Metanol líquido y agua. (Estas especies se separan por destilación en una unidad que no se muestra.)
E. Gas que contiene CO, H_2 y CO_2 sin reaccionar y N_2.
Sep2. Proceso de separación de unidades múltiples.
F. Todo el nitrógeno y parte del hidrógeno de la corriente E.
G. Corriente de recirculación— CO, CO_2 y 10% del hidrógeno alimentado al Sep2.

(a) Tomando como base de cálculo 100 kmol/h de la corriente B, calcule las velocidades de flujo molar (kmol/h) y las composiciones molares de las seis corrientes marcadas restantes.

(b) El proceso se usará para producir 237 kmol/h de metanol. Aumente la escala del diagrama de flujo del inciso (a) para calcular la velocidad de alimentación fresca que se requiere (SCMH), la velocidad de flujo del efluente del reactor (SCMH) y la velocidad de flujo volumétrico real del efluente del reactor (m^3/h), suponiendo comportamiento de gas ideal.

(c) Emplee la regla general para gases diatómicos descrita en la p. 192 para probar la suposición de comportamiento de gas ideal en la salida del reactor. Si la suposición no es válida, ¿cuáles de los valores calculados en el inciso (b) son erróneos?

5.55. La velocidad de flujo volumétrico medida para el etano a 10.0 atm absolutas y 35°C es 1.00×10^3L/h. Utilizando un valor estimado para el segundo coeficiente virial en la ecuación virial trunca (ecuación 5.3-4), (a) calcule $\hat{V}$ (L/mol); (b) estime el factor de compresibilidad, z; y (c) determine la velocidad de flujo másico del etano en kg/h.

5.56. Se proveerá metanol a una unidad de proceso a velocidad de 15.0 kmol/h mediante una corriente que contiene 30.0 mol% de metanol y 70.0 mol% de propano. Estime la velocidad de flujo volumétrico de esta corriente a 10.0 atm y 100.0°C mediante la ecuación virial trunca y la siguiente regla de mezclado:

$$B_{\text{mezcla}} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

donde los coeficientes viriales para las especies puras, B_{ii} y B_{jj} se determinan mediante la ecuación 5.3-5 y $B_{ij} \approx 0.5(B_{ii} + B_{jj})$.

5.57. La ecuación de estado de Van der Waals (ecuación 5.3-6) se usará para estimar el volumen molar específico $\hat{V}$ (L/mol) de aire a valores específicos de t(K) y P(atm). Las constantes de Van der Waals para el aire son $a = 1.33$ atm·L^2/mol^2 y $b = 0.0366$ L/mol.

(a) Muestre por qué la ecuación de Van der Waals se clasifica como ecuación cúbica de estado expresándola en la forma

$$f(\hat{V}) = c_3\hat{V}^3 + c_2\hat{V}^2 + c_1\hat{V} + c_0 = 0$$

donde los coeficientes c_3, c_2, c_1, y c_0 incluyen a P, R, T, a y b. Calcule los valores de estos coeficientes para el aire a 223 K y 50.0 atm. (Incluya las unidades adecuadas al dar los valores.)

(b) ¿Cuál sería el valor de $\hat{V}$ si se aplicara la ecuación de estado de los gases ideales para los cálculos? Use este valor como estimado inicial de $\hat{V}$ para el aire a 223 K y 50.0 atm y resuelva la ecuación de Van der Waals por prueba y error para obtener una mejor estimación. ¿Qué porcentaje de error se produce al usar la ecuación de estado de los gases ideales suponiendo que la estimación de Van der Waals sea correcta?

***(c)** Elabore una hoja de cálculo para llevar a cabo los cálculos del inciso (b) para aire a 223 K y diversas presiones. La hoja de cálculo debe tener la apariencia siguiente:

T(K)	P(atm)	c3	c2	c1	c0	V(ideal) (L/mol)	V (L/mol)	F(V)	% error
223	1.0	...	....	...	...	...	...	...	...
223	10.0	...	...	...	...	...	...	...	...
223	50.0	...	...	...	...	...	...	...	...
223	100.0	...	...	...	...	...	...	...	...
223	200.0	...	...	...	...	...	...	...	...

*Problema de computadora.

La expresión polinómica para $\hat{V}$ ($f = c_3\hat{V}^3 + c_2\hat{V}^2 + ...$) debe introducirse en la columna $f(V)$, y el valor de la columna V debe variarse hasta que $f(V)$ sea casi igual a cero. Emplee el *goal-seek* si su programa de hoja de cálculo lo incluye.

(d) Realice el cálculo para 223 K y 50.0 atm empleando el método de Newton-Raphson (Apéndice A.2).

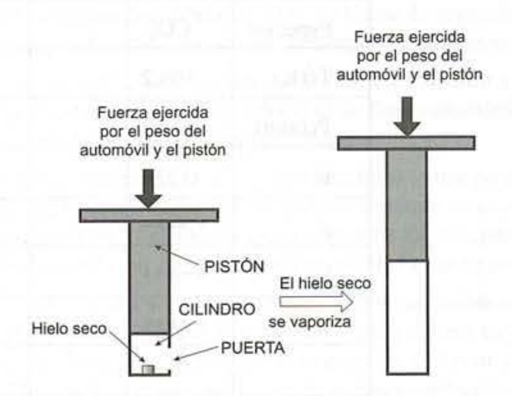
5.58. Un tanque de 5.0 m^3 se carga con 75.0 kg de gas propano a 25°C. Aplique la ecuación de estado SRK para estimar la presión del tanque; después, calcule el porcentaje de error que se produciría al emplear la ecuación de estado de los gases ideales para los cálculos.

5.59. La presión absoluta en un cilindro de gas de 35.0 litros no debe exceder 51.0 atm. Suponga que el cilindro contiene 50.0 mol de un gas. Emplee la ecuación de estado SRK para calcular la temperatura máxima permisible del cilindro si el gas es (a) dióxido de carbono y (b) argón. Por último, calcule los valores que predeciría la ecuación de estado de los gases ideales.

5.60. Una corriente de oxígeno a −65°C y 8.3 atm fluye a razón de 250 kg/h. Emplee la ecuación de estado SRK para estimar la velocidad de flujo volumétrico de esta corriente. (Vea el ejemplo 5.3-3.)

5.61. Cierto ingeniero innovador inventó un dispositivo para reemplazar los gatos hidráulicos que se utilizan en diversas estaciones de servicio. Un pistón móvil con diámetro de 0.15 m se adapta en un cilindro. Los autos se elevan abriendo una pequeña puerta cerca de la base del cilindro, insertando un bloque de hielo seco (CO_2 sólido), cerrando y sellando la puerta, y vaporizando el hielo seco aplicando apenas el calor suficiente para que el contenido del cilindro llegue a la temperatura ambiente (25°C). Luego, el auto se hace descender abriendo la válvula y dejando escapar el gas del cilindro.

El dispositivo se prueba elevando un automóvil una distancia vertical de 1.5 m. La masa combinada del pistón y el automóvil es 5500 kg. Antes de que el pistón se eleve, el cilindro contiene 0.030 m^3 de CO_2 a temperatura y presión ambientes (1 atm). Ignore el volumen del hielo seco.



(a) Calcule la presión en el cilindro cuando el pistón alcanza el reposo a la elevación deseada.

(b) ¿Cuánto hielo seco (kg) debe colocar en el cilindro? Emplee la ecuación de estado SRK para estos cálculos.

(c) Describa cómo calcularía el diámetro mínimo del pistón necesario para que el automóvil se elevara al agregar la cantidad de hielo seco calculada. (Sólo dé las fórmulas y describa el procedimiento que seguiría —no se requieren cálculos numéricos.)

5.62.[17] Un tanque de oxígeno con volumen de 2.5 ft^3 se mantiene en una habitación a 50°F. Un ingeniero empleó la ecuación de estado de los gases ideales para determinar que si el tanque se evacua primero y después se carga con 35.3 lb$_m$ de oxígeno puro, alcanzará su *presión máxima permisible de trabajo nominal* (MAWP, por sus siglas en inglés). Su funcionamiento a presiones mayores se considera inseguro.

(a) ¿Cuál es el valor máximo permisible de la presión de trabajo (psig) del tanque?

(b) Sospecha que, a las condiciones del tanque totalmente cargado, es probable que el comportamiento de gas ideal no constituya una buena suposición. Emplee la ecuación de estado SRK para obtener una mejor estimación de la masa máxima de oxígeno que puede cargarse al tanque. Diga si la suposición de gases ideales condujo a un cálculo conservador (del lado seguro) o a otro no conservador de la cantidad de oxígeno que se podría cargar.

[17] Tomado de D. A. Crowl, D. W. Hubbard y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, Center for Chemical Process Safety, Nueva York.

(c) *Suponga que el tanque se carga y se rompe antes de que la cantidad de oxígeno calculada en el inciso (b) pueda entrar en él.* (Debería ser capaz de soportar presiones del cuádruple del MAWP.) Piense por lo menos en cinco explicaciones posibles para este fallo del tanque por debajo de su límite de presión nominal.

***5.63.** El uso de la ecuación de estado SRK (o de cualquier otra ecuación cúbica de estado) para determinar un volumen específico a partir de una temperatura y presión dadas requiere cálculos de prueba y error. Es posible utilizar tres métodos por computadora para resolver este problema: (1) hoja de cálculo; (2) paquetes matemáticos como Mathcad, Mathematica, Maple y E-Z-Solve; y (3) lenguajes de programación como Fortran y C++. El objetivo del problema es usar cada método para determinar $\hat{V}$(L/mol) para el CO_2 a (i) 200 K y 6.8 atm; (ii) 250 K y 12.3 atm; (iii) 300 K y 6.8 atm; (iv) 300 K y 21.5 atm; y (v) 300 K y 50.0 atm.

(a) Comenzando por la ecuación 5.3-7, derive la siguiente expresión equivalente para la ecuación de estado SRK:

$$f(\hat{V}) = P\hat{V}^3 - RT\hat{V}^2 + (a\alpha - b^2P - bRT)\hat{V} - a\alpha b = 0$$

(b) Escriba un programa de hoja de cálculo para tomar como entradas un identificador de especie (como el CO_2), la temperatura y presión críticas, el factor acéntrico de Pitzer, y las temperaturas y presiones para las cuales calculará $\hat{V}$, y para determinar $\hat{V}$ empleando las ecuaciones 5.3-9 a 5.3-13 para cada condición que se especifica. La hoja de cálculo debe tener la estructura siguiente:

HOJA DE CÁLCULO PARA LA ECUACIÓN SRK DEL PROBLEMA 5.63					
Especies	CO2				
Tc(K)	304.2				
Pc(atm)	72.9				
w	0.225				
a	*.****				
b	*.****				
m	*.****				
T(K)	P(atm)	alfa	V(ideal)	V(SRK)	f(V)
200	6.8	1.3370	2.4135	2.1125	*.**E−**
250	12.3	*.****	*.****	*.****	*.**E−**
300	6.8	*.****	*.****	*.****	*.**E−**
300	21.5	*.****	*.****	*.****	*.**E−**
300	50.0	*.****	*.****	*.****	*.**E−**

En la tabla, debe aparecer un dígito en lugar de cada asterisco. Las fórmulas deben escribirse en la fila de 200 K y 6.8 atm y copiarse en las cuatro filas siguientes. Deberá emplear la herramienta *goalseek* para determinar cada $\hat{V}$(SRK), comenzando por el valor de gas ideal y variando la celda de modo que $f(\hat{V})$ se acerque lo más posible a cero.

*Problema de computadora.

(c) Emplee el procedimiento para obtener raíces de algún paquete de *software* matemático y determine $\hat{V}$ para cada una de las cinco condiciones.

(d) Escriba un programa (en Fortran u otro lenguaje) y determine $\hat{V}$ para cada una de las cinco condiciones usando la regla de Newton (Apéndice A.2d). El programa debe:

(i) leer valores de la fórmula de la especie (CO_2), la temperatura y presión críticas, y el factor acéntrico de Pitzer.

(ii) calcular a, b y m.

(iii) leer los valores de T y P para los cuales se calculará $\hat{V}$. Terminar si se introduce un valor negativo de T.

(iv) usar la ecuación de estado de los gases ideales para generar el valor inicial de $\hat{V}$.

(v) calcular e imprimir estimaciones sucesivas de $\hat{V}$ utilizando la ecuación A.2-2, deteniéndose cuando la fracción de cambio en $\hat{V}$ de una iteración a la siguiente (ϵ de la ecuación A.2-8) sea inferior a 1.0×10^{-5}. Introducir un límite superior de 15 iteraciones para cada condición del proceso; si no se logra la convergencia dentro de ese límite, imprimir un mensaje de error y suspender el proceso.

(vi) regresar al paso (iii).

(e) Haga un breve resumen de las ventajas y desventajas de los tres métodos para resolver el problema.

5.64. Utilice la gráfica general de compresibilidad para estimar z para (a) el nitrógeno a 40°C y 40 MPa, y (b) helio a −200°C y 350 atm. (No olvide las correcciones de Newton.)

5.65. Cierto gas tiene un peso molecular de 30.0, su temperatura crítica es 310 K y la presión crítica de 4.5 MPa. Calcule la densidad en kg/m^3 de este gas a 465 K y 9.0 MPa (a) si el gas es ideal y (b) si el gas sigue la ley de estados correspondientes.

5.66. Un tanque de 10.0 ft^3 contiene cien libras de CO_2. El límite de seguridad del tanque es 1600 psig. Emplee la gráfica de compresibilidad para estimar la temperatura máxima permisible del gas.

5.67. Una corriente de oxígeno entra a una compresora a 298 K y 1.00 atm a una velocidad de 127 m^3/h y se comprime a 358 K y 1000 atm. Calcule la velocidad de flujo volumétrico del O_2 comprimido utilizando la ecuación de estado del factor de compresibilidad.

5.68. Un cilindro de 10 litros que contiene O_2 a 175 atm absolutas se usa para suministrar oxígeno a una tienda. El cilindro se puede emplear hasta que su presión absoluta descienda a 1.1 atm. Suponiendo una temperatura constante de 27°C, calcule los gramos-mol de O_2 que pueden obtenerse del cilindro, empleando la ecuación de estado del factor de compresibilidad cuando sea apropiado.

5.69. El hielo seco (CO_2 sólido) se usa a veces como explosivo en las minas del modo siguiente: se perfora un hueco en la pared de la mina, se llena con hielo seco y una pequeña carga de pólvora, y se tapa. La pólvora se enciende con una mecha para que el CO_2 se evapore, y al acumularse produzca una elevada presión explosiva en el hueco. Use cada una de las siguientes correlaciones para estimar la presión que se desarrollará al colocar 5.00 g de hielo seco en un hueco de 50.0-mL y calentarlo a 1000 K: (a) la ecuación de estado de los gases ideales, (b) la ecuación de estado del factor de compresibilidad, y (c) la ecuación de estado SRK.

5.70. La concentración de oxígeno en un tanque de 5000 litros que contiene aire a 1 atm se reducirá mediante una purga a presión antes de cargar combustible en el tanque. Este último se carga con nitrógeno hasta una presión alta y después se ventila hasta que regresa a la presión atmosférica. El proceso de repite las veces necesarias para que la concentración de oxígeno descienda por debajo de 10 ppm (es decir, para que la fracción molar de O_2 sea menor a 10.0×10^{-6}). Suponga que la temperatura es 25°C al principio y al final de cada ciclo de carga.

Si es posible, cuando calcule PVT en los incisos (b) y (c), emplee la gráfica general de compresibilidad para el tanque con carga completa y suponga que dicho tanque contiene nitrógeno puro.

(a) Especule sobre la razón para purgar el tanque.

(b) Estime la presión manométrica (atm) a la cual debe cargarse el tanque si la purga se realizará en un ciclo de carga-ventilación. Después calcule la masa de nitrógeno (kg) utilizada en el proceso. (En esta parte, si no encuentra la condición del tanque en la gráfica de compresibilidad, suponga comportamiento de gas ideal y diga si el cálculo resultante de la presión es demasiado alto o bajo.)

(c) Suponga que se emplea nitrógeno a 700 kPa manométricos para la carga. Calcule el número de ciclos carga-ventilación necesarios y la masa total de nitrógeno usada.

(d) Emplee sus resultados para explicar por qué son preferibles los ciclos múltiples a presión más baja del gas que un ciclo único. Mencione una posible desventaja de los ciclos múltiples.

5.71. Una corriente de propano a temperatura promedio $T = 566°R$ y presión absoluta $P = 6.8$ atm fluye de una planta procesadora de hidrocarburos a la fábrica cercana de un cliente. El técnico de la planta procesadora mide en forma periódica la velocidad de flujo volumétrico de la corriente, $\dot{V}(ft^3/h)$, y reporta el valor a la oficina de cobro. El propano se cobra al cliente como sigue:

$$C(\$/h) = 60.4\frac{SP\dot{V}}{T}$$

donde $S(\$/lb_m)$ es el costo unitario del propano.

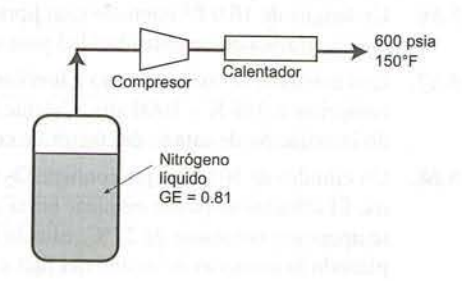
(a) Derive la fórmula dada, suponiendo comportamiento de gas ideal.

(b) Un día, una egresada reciente de ingeniería química que trabaja en la planta encuentra la fórmula que se utiliza para calcular la carga de la corriente de propano. Deduce de dónde vino dicha fórmula y usa la gráfica general de compresibilidad para derivar una fórmula mejor. ¿Qué resultado obtiene? Calcule el porcentaje en exceso o faltante en el cobro al cliente (diga cuál) al emplear la antigua fórmula.

5.72. En un proceso fabril se requieren cerca de 150 SCFM (pies cúbicos estándar por minuto) de nitrógeno. Como se muestra en el siguiente diagrama, el plano indica que es necesario hacer el suministro a la planta desde un tanque de nitrógeno líquido (GE = 0.81) a su punto de ebullición normal (−350°F) y 1 atm. El vapor de nitrógeno sale del tanque y se comprime y calienta para obtener las condiciones deseadas, 150°F y 600 psia.

(a) Utilice las gráficas generales de compresibilidad para determinar la velocidad de flujo volumétrico del nitrógeno que suministra el calentador.

(b) ¿Cuál sería el tamaño mínimo necesario del tanque para suministrar producto al sitio con una frecuencia no mayor de cada dos semanas?



5.73. Un cilindro de 150 litros de monóxido de carbono se almacena en una habitación de 30.7 m³. Cuando se entrega el tanque su presión manométrica indica 2500 psi. Sesenta horas después, el manómetro indica 2245 psi, lo cual indica que hay una fuga. La concentración molar del *Valor Umbral Límite Máximo* (TLV-C, por sus siglas en inglés) de CO —es decir la concentración considerada peligrosa para humanos incluso si la exposición es instantánea— es 200 ppm (200×10^{-6} mol CO/mol aire de la habitación). La temperatura de la habitación es constante a 27°C.

(a) Estime la velocidad promedio de fuga (mol CO/h). No suponga comportamiento ideal del gas en el cilindro.

(b) Calcule t_{min}(h), el tiempo mínimo de suministro en el cual la concentración promedio de CO en la habitación podría haber alcanzado el TLV-C. Explique por qué sería mayor el tiempo real para alcanzar esta concentración.

(c) ¿Por qué podría ser desastroso entrar a la habitación en cualquier momento sin equipo personal de protección, inclusive en el tiempo $t < t_{min}$? (Mencione por lo menos tres razones.)

5.74. Un gas consta de 20.0 mol% de CH_4, 30.0% de C_2H_6 y 50.0% de C_2H_4. Se comprimirán 10 kg de este gas hasta una presión de 200 bar a 90°C. Empleando la regla de Kay, estime el volumen final del gas.

5.75. Un cilindro de 30 litros se evacua y se llena con 5.00 kg de un gas que contiene 10.0 mol% de N_2O y el balance de N_2. La temperatura del gas es 24°C. Use el diagrama de compresibilidad para resolver los siguientes problemas.

(a) ¿Cuál es la presión manométrica (atm) del gas del cilindro después de llenar el tanque?

(b) Se inicia un incendio en la planta donde está el cilindro y la válvula del mismo se rompe cuando la presión manométrica del gas es de 273 atm. ¿Cuál es la temperatura del gas (°C) en el momento anterior a la ruptura?

5.76. El gas que se produce en una planta de gasificación de carbón consta de 60.0 mol% de CO y el balance de H_2; sale de la planta a 150°C y 2000 psia. El gas se expande a través de una turbina, y el gas de

salida de la turbina se alimenta a una caldera a 100°C y 1 atm a razón de 15,000 ft^3/min. Calcule la velocidad de flujo de entrada a la turbina en ft^3/min usando la regla de Kay. ¿Qué porcentaje de error se produciría al aplicar la ecuación de estado de los gases ideales en la entrada de la turbina?

5.77. Un cilindro de 30.0 litros de un gas que contiene 97.0 mol% de CO y 3.0% de CO_2 llega a la planta donde trabaja. Usted firma el recibo del mismo observando que el manómetro del tanque indica 2000 psi. Varios días después observa que el manómetro señala 1875 psi, lo cual significa que hay una fuga. La habitación donde está almacenado el cilindro tiene un volumen de 24.2 m^3 y muy mala ventilación. Calcule el %molar máximo de CO en la habitación en el momento en que se descubre la fuga, suponiendo que el gas que sale se disemina de manera uniforme en toda la habitación, y la temperatura de la misma es constante, de 30°C. Use la regla de Kay cuando sea adecuado.

5.78. El metanol se produce haciendo reaccionar monóxido de carbono con hidrógeno a 644 K sobre un catalizador de $ZnO\text{-}Cr_2O_3$. Una mezcla de CO y H_2 en proporción de 2 mol H_2/mol CO se comprime y alimenta al lecho del catalizador a 644 K y 34.5 MPa absolutas. Se obtiene una conversión en un paso de 25%. El **espacio-velocidad**, o relación entre la velocidad de flujo volumétrico del gas alimentado y el volumen del lecho del catalizador, es (25,000 m^3/h)/(1 m^3 lecho del catalizador). Los gases producidos se hacen pasar por un condensador, donde se licua el metanol.

(a) Desea diseñar un reactor que produzca 54.5 kmol CH_3OH/h. Estime la velocidad de flujo volumétrico que el compresor debe ser capaz de aportar en caso de que no se recirculen gases, y el volumen necesario del lecho del catalizador. (Utilice la regla de Kay para los cálculos de presión y volumen.)

(b) Si (como se hace en la práctica) los gases que salen del condensador se recirculan al reactor, el compresor sólo debe suministrar alimentación fresca. ¿Qué velocidad de flujo volumétrico debe aportar suponiendo que el metanol producido se recupere por completo en el condensador? (En la práctica no se recupera; más aún, es necesario derivar una corriente de purga para evitar la acumulación de impurezas en el sistema.)

5.79. Una corriente de proceso que fluye a 35 kmol/h contiene 15 mol% de hidrógeno y el resto de 1-buteno. La presión de la corriente es 10.0 atm absolutas, la temperatura es 50°C y la velocidad es 150 m/min. Calcule el diámetro (en cm) de la tubería que transporta esta corriente, empleando la regla de Kay.

5.80. Una mezcla de gases que consta de 15.0 mol% de metano, 60.0% de etileno y 25.0% de etano se comprime hasta alcanzar 175 bar de presión a 90°C. Esta mezcla fluye por una línea de proceso en la cual la velocidad no debe ser mayor de 10 m/s. ¿Qué velocidad de flujo (kmol/min) de la mezcla se puede manejar con una tubería con diámetro interno de 2 cm?

5.81.[18] Se diseña un sistema para almacenar acetonitrilo con seguridad a presiones y temperaturas altas. El acetonitrilo está contenido en un tanque de 0.2 ft^3 que se mantiene a 4500 psia y 550°F. Este tanque está colocado dentro de un segundo tanque cuyo volumen, excluyendo el del primero, es 2 ft^3. El segundo tanque está lleno de nitrógeno a 10.0 atm y 550°F. Emplee la gráfica de compresibilidad para estimar la presión final del sistema (atm) en caso de que el primer tanque se rompa y la temperatura final del sistema sea 550°F. La temperatura y la presión críticas del acetonitrilo son 548 K y 47.7 atm, respectivamente.

5.82. Un carbohidrato sólido ($C_aH_bO_c$) con gravedad específica de 1.59 se coloca en una cámara de combustión de 1.000 litros. Se hace vacío en la cámara y después se carga con oxígeno puro. Se lleva a cabo la combustión total del carbohidrato. Una muestra del gas producido se enfría para condensar toda el agua formada en la combustión y el gas restante se analiza por cromatografía. Se obtienen los datos siguientes:

Masa cargada de carbohidrato: 3.42 g

Condiciones de la cámara antes de la combustión: $T = 26.8°C$, $P = 499.9$ kPa

Condiciones de la cámara tras la combustión: $T = 483.4°C$, $P = 1950.0$ kPa

Análisis del gas producido: 38.7 mol% CO_2, 25.8% O_2, 35.5% H_2O

Suponga (i) que nada del carbohidrato se pierde cuando se hace el vacío en la cámara y (ii) que la presión de vapor del carbohidrato a 27°C es insignificante. *No* ignore el volumen del carbohidrato y tampoco suponga comportamiento de gas ideal.

[18] Este problema se adaptó de *Professional Engineering Examinations*, volumen 1, National Council of Engineering Examiners, p. 347.

(a) Determine por lo menos dos fórmulas moleculares posibles para el carbohidrato (es decir, conjuntos de valores enteros de a, b y c) consistentes con los datos dados.

(b) Si se determina en forma independiente que el peso molecular del carbohidrato está en el rango de 300 a 350, ¿cuál es su fórmula molecular?

5.83. La **temperatura adiabática de flama** de un combustible es aquella que se alcanza cuando el combustible se quema por completo en un recipiente aislado en su totalidad.

Suponga que realiza un experimento para determinar la temperatura adiabática de flama del ciclopentano. Coloca 10.0 mL de ciclopentano líquido en un recipiente de acero bien aislado con volumen de 11.2 L y lo somete a presión con aire para alcanzar una proporción estequiométrica entre el oxígeno y el ciclopentano. Luego enciende el combustible y planea registrar la temperatura final. El recipiente se encuentra equipado con un termopar y un manómetro.

(a) Si la temperatura ambiente es 27°C y la presión barométrica 1.00 bar, ¿cuál será la lectura del calibrador de presión antes de la ignición?

(b) Suponga que descubre, después de la combustión, que el termopar no funciona de manera adecuada. Emplee la lectura final del manómetro de 75.3 bar para estimar la temperatura adiabática de flama del ciclopentano. No suponga comportamiento de gas ideal.

Capítulo 6

Sistemas multifásicos

La mayoría de los procesos químicos comerciales incluyen operaciones en las cuales se transfiere material de una fase (sólida, líquida o gaseosa) a otra. Estos procesos multifásicos incluyen todas las **operaciones de cambio de fase** de una sola especie, como congelación, fusión, evaporación y condensación, y la mayoría de los procesos de **separación** y **purificación** diseñados para separar componentes de mezclas. En general, las separaciones se llevan a cabo alimentando una mezcla de las especies A y B a un sistema bifásico en condiciones tales que la mayor parte de A permanece en su fase original y casi toda la de B se transfiere a una segunda fase. Luego, ambas fases pueden separarse por influencia de la gravedad —como cuando se separan gases y líquidos, o dos líquidos inmiscibles— o con ayuda de algún dispositivo, como un filtro o un desnatador.

Los siguientes son ejemplos de procesos de separación multifásica.

- ***Preparación de una taza de café.*** Se ponen en contacto agua líquida caliente y granos de café molidos sólidos. Los constituyentes solubles del café se transfieren de la fase sólida a la solución líquida (formando la bebida) y después los sólidos residuales (depósito) se filtran para separarlos. La operación de disolver un componente en fase sólida en un solvente líquido se denomina **lixiviación**.
- ***Remoción de dióxido de azufre de una corriente de gas.*** Cuando se quema un combustible que contiene azufre, el gas producido contiene dióxido de azufre. Si este gas se libera en forma directa a la atmósfera, el SO_2 se combina con el oxígeno atmosférico para formar trióxido de azufre. A su vez, el SO_3 reacciona con el vapor de agua de la atmósfera para dar ácido sulfúrico (H_2SO_4), el cual se precipita al final como *lluvia ácida*. Para evitar esto, el gas producto de la combustión se pone en contacto con una solución líquida en un proceso de **absorción** o **lavado**. El SO_2 se disuelve en el solvente y el gas limpio resultante se libera a la atmósfera.
- ***Recuperación de metanol de una solución acuosa.*** Es frecuente que el metanol (alcohol metílico), después de actuar como reactivo o solvente, salga del proceso como mezcla acuosa (combinado con agua). El metanol tiene una *presión de vapor* más alta que la del agua, lo cual implica que presenta mayor tendencia a evaporarse cuando se calienta la mezcla de ambas especies. El proceso de separación, llamado **destilación**, se basa en esta diferencia al evaporar de manera parcial una mezcla de líquidos para obtener un vapor rico en metanol y un líquido residual rico en agua. Las condensaciones y vaporizaciones parciales subsecuentes se pueden emplear para recuperar metanol casi puro. El metanol recuperado puede recircularse y volverse a usar, lo que permite un ahorro considerable en el costo de la materia prima.
- ***Separación de hidrocarburos parafínicos y aromáticos.*** Los hidrocarburos parafínicos líquidos (como pentano, hexano y heptano) y los hidrocarburos aromáticos líquidos (como benceno, tolueno y xileno) tienen características químicas distintas; por ejemplo, los compuestos parafínicos son casi inmiscibles con etilén glicol líquido, mientras que los aromáticos forman mezclas líquidas homogéneas con este alcohol. Por tanto, los parafínicos pueden separarse de los aromáticos combinando una mezcla de ellos con etilén glicol. Cuando ésta se deja reposar, los compuestos aromáticos se distribuyen entre la fase rica en parafina y la de glicol. Este proceso se denomina **extracción líquida**. Un mayor procesado permite separar a los aromáticos del glicol, recuperando este último para recircularlo y usarlo de nuevo en el proceso de extracción.

- ***Separación de una mezcla isomérica***. El *para*-xileno, un constituyente de la síntesis de los poliésteres, debe separarse de sus dos isómeros, *orto* y *meta*-xileno.

para-xileno   *orto*-xileno   *meta*-xileno

Se han desarrollado dos operaciones comerciales alternas para realizar esta separación. En una de ellas, se pone en contacto una mezcla de los isómeros con un *tamiz molecular* que tiene poros lo bastante grandes para que el *para*-xileno lo atraviese, pero no así los isómeros *meta* y *orto*. Esta operación se denomina **adsorción**. En otro proceso, la diferencia en los puntos de congelación de los tres isómeros (el *para*-xileno se congela a 13.3°C, el *orto* a −25.2°C y el *meta* a −47.9°C) constituye la base de una operación de **cristalización**. La mezcla se deja enfriar hasta una temperatura a la cual cristaliza el isómero *para*, que puede entonces separarse por métodos físicos de los isómeros *orto* y *meta* líquidos restantes.

Cuando una especie se transfiere de una fase a otra, por lo general la velocidad de transferencia disminuye con el tiempo, hasta que la segunda fase se satura con dicha especie, y contiene el máximo posible de ésta en las condiciones prevalecientes del proceso. Cuando las concentraciones de las especies en cada fase dejan de cambiar con el tiempo, se dice que se ha alcanzado un **equilibrio de fases**. La eficacia de cualquiera de los procesos de separación descritos antes, depende de la manera en que las especies se distribuyen entre las fases en el equilibrio y de la velocidad a la cual el sistema alcanza el equilibrio partiendo de su estado inicial.

AUTOEVALUACIÓN Sugiera un método adecuado para lograr las separaciones siguientes:

1. Separar el petróleo crudo en compuestos volátiles de bajo peso molecular (naftas que se emplean para fabricar gasolina y productos químicos ligeros), compuestos de peso molecular intermedio (que se usan como aceites en calefacción) y compuestos no volátiles de alto peso molecular (utilizados como aceites lubricantes).
2. Extraer agua de un lodo acuoso de pulpa de madera blanqueada.
3. Obtener agua dulce a partir de agua de mar.
4. Separar NH_3 de una mezcla de N_2, H_2 y NH_3. El amoniaco es muy soluble en agua y además se condensa a −33.4°C.
5. Concentrar oxígeno para pacientes con afecciones respiratorias.

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Un gas contiene dos especies, A y B. Sugiera todos los métodos, convencionales y no convencionales, que se le ocurran para separar ambas especies. Indique en forma breve las condiciones necesarias para que cada método funcione. (Por ejemplo, encontrar una tercera sustancia, C, que reaccione con A formando un sólido, e introducirla a la mezcla. El producto A reaccionará formando un depósito sólido dejando a B en fase gaseosa.)

6.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo deberá ser capaz de:

- Explicar en sus propias palabras los términos *proceso de separación*, *destilación*, *absorción*, *lavado*, *extracción líquida*, *cristalización*, *adsorción* y *lixiviación*. (En qué consisten y cómo funcionan.)
- Dibujar un diagrama de fases (P contra T) para una sola especie y marcar las regiones (sólido, líquido, vapor, gas). Explicar las diferencias entre un vapor y un gas. Usar el diagrama de fases para definir: a) la presión de vapor a una temperatura específica, (b) el punto de ebullición a una temperatura específica, (c) el punto de ebullición normal, (d) el punto de fusión a una presión específica, (e) el punto de sublimación a una presión específica, (f) el punto triple, y (h) las temperatura y presión críticas. Explicar cómo varían las temperaturas de los puntos de fusión y ebullición del agua con la presión y cómo varían P y T (aumentan, disminuyen o permanecen constantes) al seguir una trayectoria específica del diagrama.
- Estimar la presión de vapor de una sustancia pura a una temperatura específica o el punto de ebullición a una presión específica, usando (a) la ecuación de Antoine, (b) el diagrama de Cox, (c) la ecuación de Clausius-Clapeyron y las presiones de vapor conocidas a dos temperaturas específicas, o (d) la tabla B.3 para el agua.
- Distinguir entre variables intensivas y extensivas y dar ejemplos de cada una. Aplicar la regla de las fases de Gibbs para determinar el número de grados de libertad para un sistema multifásico de componentes múltiples en el equilibrio, e indicar el significado del valor calculado en términos de las variables intensivas del sistema. Especificar un conjunto factible de variables intensivas que permita calcular las variables intensivas restantes.
- Explicar, bajo el contexto de un sistema que contenga una sola especie condensable y gases no condensables, y en sus propias palabras, los términos *vapor saturado*, *vapor sobrecalentado*, *punto de rocío*, *grados de sobrecalentamiento* y *saturación relativa*. Explicar la siguiente declaración de un reporte del clima en términos comprensibles para un estudiante de primer año de ingeniería: "*temperatura de 75°F, presión barométrica de 29.87 pulgadas de mercurio y en descenso, la humedad relativa es 50% y el punto de rocio 54°F*".
- Dados un sistema gas-líquido en equilibrio que contiene un solo componente condensable A, una correlación para $p_A^*(T)$ y dos variables cualesquiera y_A (fracción molar de A en la fase gaseosa), la temperatura y la presión total, calcular la tercera variable mediante la ley de Raoult.
- Dados una mezcla de un solo vapor condensable, A, y uno o más gases no condensables, una correlación para $p_A^*(T)$, y dos variables cualesquiera y_A (fracción molar de A), la temperatura, la presión total, el punto de rocío, los grados de sobrecalentamiento y la saturación relativa, molal, absoluta y el porcentaje de ésta (o la humedad si A es agua y el gas no condensable es aire), emplear la ley de Raoult para una sola especie condensable con el fin de calcular las variables restantes.
- Dibujar y marcar el diagrama de flujo, llevar a cabo el análisis de grados de libertad y realizar los cálculos necesarios para un sistema de proceso que incluya un solo componente condensable, un cambio de fase vapor-líquido y valores de las propiedades de las corrientes de alimentación o de producto especificadas o solicitadas (temperatura, presión, punto de rocío, saturación o humedad relativa, grados de sobrecalentamiento, etcétera).
- Explicar el significado del término *comportamiento ideal de la solución* aplicado a una mezcla líquida de especies volátiles. Escribir y explicar con claridad las fórmulas de la ley de Raoult y la ley de Henry, establecer las condiciones bajo las cuales es más probable que cada una de estas relaciones sea exacta, y aplicar la más adecuada para determinar cualquiera de las variables T, P, x_A o y_A (temperatura, presión y fracciones molares de A en las fases líquida o gaseosa) a partir de los valores dados de las otras tres.
- Explicar en sus propias palabras los términos *punto de burbuja*, *punto de ebullición* y *punto de rocío* de una mezcla de especies condensables y la diferencia entre *vaporización* y *ebullición*. Emplear la ley de Raoult para determinar: (a) la temperatura (o la presión) del punto de burbuja de una mezcla líquida de composición conocida a una presión específica (o temperatura dada) y la composición de la primera burbuja que se forma; (b) la temperatura (o presión) del punto de rocío de una mezcla de vapor de composición conocida a una presión específica (o temperatura da-

da) y la composición de la primera gota de líquido que se forma; (c) si una mezcla de cantidades (moles) y composición (fracciones molares de los componentes) conocidas a determinadas presión y temperatura es líquida, gaseosa o una mezcla gas-líquido y, en este último caso, las cantidades y composiciones de cada fase; y (d) la temperatura de punto de ebullición de una mezcla líquida de composición conocida a una presión total específica.

- Usar un diagrama de *Txy* o *Pxy* para determinar las temperaturas y presiones de punto de burbuja y punto de rocío, las composiciones y cantidades relativas de cada fase en una mezcla bifásica, y los efectos, sobre los puntos de burbuja y de rocío, y las cantidades y composiciones de las fases, de variar la temperatura y la presión. Describir cómo se construyen los diagramas para las mezclas de componentes que siguen la ley de Raoult.
- Dibujar y marcar el diagrama de flujo, hacer el análisis de grados de libertad y realizar los cálculos necesarios para un sistema de proceso que incluye corrientes de líquido y gas en equilibrio y relaciones vapor-líquido en equilibrio para todos los componentes distribuidos.
- Explicar, en sus propias palabras, los términos *solubilidad* de un sólido en un líquido, *solución saturada* y *sal hidratada*. Dados los datos de solubilidad, determinar la temperatura de saturación de una solución de alimentación de composición dada y la cantidad de cristales sólidos que se forman al enfriar la solución a una temperatura específica por debajo del punto de saturación.
- Dada una solución líquida de un soluto no volátil, estimar el abatimiento de la presión de vapor del solvente, la elevación del punto de ebullición y la caída del punto de congelación, y ennumerar las suposiciones necesarias para que dichas estimaciones sean exactas.
- Explicar el término *coeficiente de distribución* (o *relación de partición*) para un soluto distribuido entre dos líquidos casi inmiscibles. Dadas las velocidades de flujo y las composiciones de la corriente de alimentación para un proceso de extracción líquida y los datos del coeficiente de distribución del soluto o un diagrama de fases triangular, calcular las velocidades de flujo y las composiciones de la corriente de producto.
- Explicar el término *isoterma de adsorción*. Dados los datos del equilibrio de adsorción o la expresión de una isoterma de adsorción, calcular la cantidad máxima de absorbato que puede extraerse del gas con una cantidad específica de adsorbente o, de manera inversa, la cantidad mínima de adsorbente necesaria para retirar una cantidad específica de adsorbato.

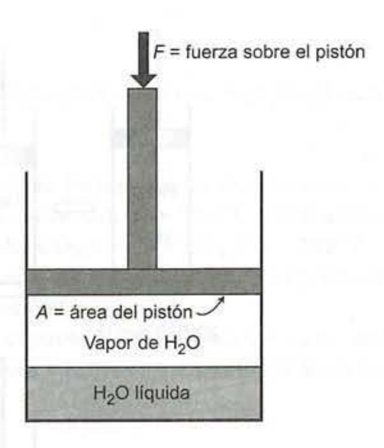
6.1 EQUILIBRIO DE FASES EN UN SISTEMA DE UN SOLO COMPONENTE

6.1a Diagramas de fase

En la mayoría de las temperaturas y presiones, una sustancia pura existe en equilibrio como sólido, líquido o gas; pero a ciertas temperaturas y presiones, es posible que coexistan dos y hasta tres fases de la misma sustancia. Por ejemplo, el agua pura es un gas a 130°C y 100 mm Hg, y es sólida a −40°C y 10 atm, pero a 100°C y 1 atm puede ser gas, líquido o una mezcla de ambos, y alrededor de 0.0098°C y 4.58 mm Hg puede ser sólido, gas, líquido o cualquier combinación de las tres fases.

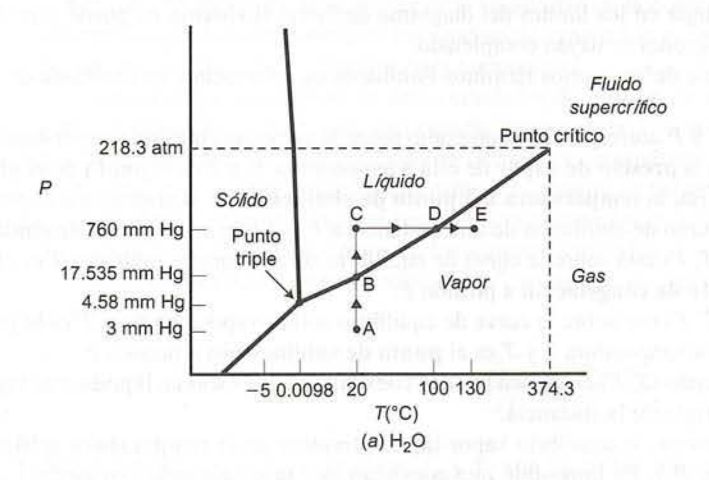
El **diagrama de fases** de una sustancia pura es la gráfica de una variable del sistema contra otra, que muestra las condiciones en las cuales la sustancia existe como sólido, líquido o gas. El más común de estos diagramas presenta la presión en el eje vertical y la temperatura en el horizontal. Los límites entre las regiones de fase única representan las presiones y temperaturas a las cuales coexisten dos fases. La figura 6.1-1 muestra los diagramas de fase del agua y el dióxido de carbono.

Las implicaciones del diagrama de fases y su utilidad se ilustran mediante un experimento hipotético en el cual se coloca agua pura en un cilindro evacuado a prueba de fugas que cuenta con un pistón móvil, como se muestra en el siguiente diagrama. Se puede agregar o retirar calor del cilindro para ajustar la temperatura de la cámara al valor deseado, y la presión absoluta del contenido del cilindro [que es igual a $(F + W)/A$, donde W es el peso del pistón] puede ajustarse de manera similar haciendo variar la fuerza F sobre el pistón.



Suponga que el sistema se encuentra al principio a 20°C y la fuerza se fija a un valor tal que la presión del sistema es 3 mm Hg. Como indica el diagrama de fases, el agua sólo puede existir como vapor en estas condiciones, de modo que cualquier líquido que haya estado en la cámara al principio se evapora hasta que, al final, la cámara sólo contiene vapor de agua a 20°C y 3 mm Hg (punto A en la figura 6.1-1*a*).

Ahora suponga que la fuerza sobre el pistón se incrementa poco a poco, manteniendo constante la temperatura del sistema a 20°C, hasta que la presión del cilindro alcanza 760 mm Hg, y a partir de ese momento se agrega calor al sistema manteniendo constante la presión hasta llegar a 130°C. El estado del agua durante este proceso puede determinarse siguiendo la trayectoria A → B → C → D → E de la figura 6.1-1*a*. El diagrama de la siguiente página muestra las condiciones del sistema en diversas etapas del proceso.



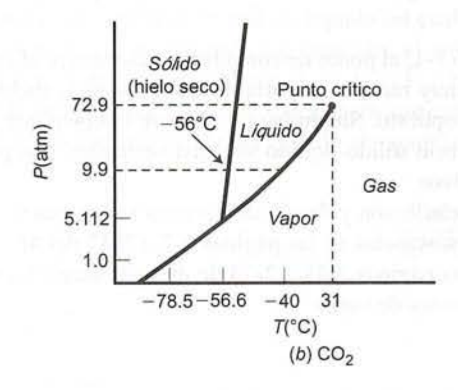
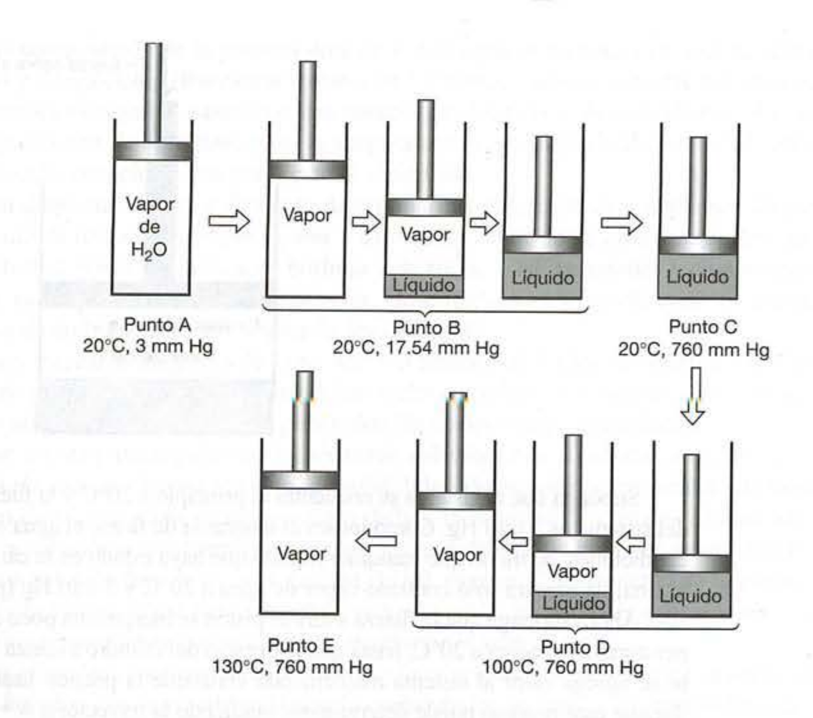


Figura 6.1-1 Diagramas de fase de H_2O y CO_2 (no están dibujados a escala).



Observe que las transiciones de fase —una condensación en el punto B y una evaporación en el punto D— tienen lugar en los límites del diagrama de fases; el sistema no puede salir de dichos límites hasta que las transiciones se hayan completado.

Es posible definir varios términos familiares en referencia a un diagrama de fases.

1. Si T y P corresponden a un punto sobre la curva de equilibrio vapor-líquido para una sustancia, P es la **presión de vapor** de ésta a temperatura T, y T es el **punto de ebullición** (de manera más precisa, la **temperatura del punto de ebullición**) de la sustancia a la presión P.
2. El punto de ebullición de una sustancia a $P = 1$ atm es su **punto de ebullición normal**.
3. Si (T, P) está sobre la curva de equilibrio sólido-líquido, entonces T es el **punto de fusión** o el **punto de congelación** a presión P.
4. Si (T, P) cae sobre la curva de equilibrio sólido-vapor, entonces P es la presión de vapor del sólido a temperatura T y T es el **punto de sublimación** a presión P.
5. El punto (T, P) en el cual pueden coexistir las fases sólida, líquida o de vapor, se denomina **punto triple** de la sustancia.
6. La curva de equilibrio vapor-líquido termina en la **temperatura crítica** y la **presión crítica** (T_c y P_c). Es imposible que coexistan dos fases distintas por encima y hacia la derecha del punto crítico.

Como se ve en la figura 6.1-1, el punto de congelación disminuye al aumentar la presión. (*Verifíquelo.*) Este comportamiento es muy raro; la mayoría de las sustancias, incluyendo el dióxido de carbono, presentan el comportamiento opuesto. Sin embargo, observe también que los cambios son muy ligeros; de hecho, las curvas de equilibrio sólido-líquido son casi verticales. Sus pendientes se exageraron en la figura 6.1-1 con fines ilustrativos.

Los puntos normales de ebullición y fusión de diversas sustancias se dan en la tabla B.1 del Apéndice B y los de muchas otras sustancias en las páginas 2-7 a 2-47 del *Manual de Perry*,[1] y las presiones de vapor están tabuladas en las páginas 2-48 a 2-75 de dicho manual. La sección 6.1b presenta algunas técnicas para estimar las presiones de vapor.

[1]R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

AUTOEVALUACIÓN (Consulte la figura 6.1-1)

1. ¿Cuál es el punto de sublimación del H_2O a 3 mm Hg? ¿Cuál es la presión de vapor del hielo a −5°C?
2. ¿Cuál es el punto triple del CO_2?
3. Describa lo que ocurre cuando se incrementa la presión del CO_2 puro de 1 atm a 9.9 atm a −78.5°C y luego se eleva la temperatura de −78.5°C a 0°C a 9.9 atm.
4. ¿Cuál es la presión de vapor del CO_2 a −78.5°C? ¿Y a −40°C?
5. ¿Cuál es el punto de sublimación del CO_2 a 1 atm? ¿Y el punto de fusión a 9.9 atm? ¿El punto de ebullición a esta última presión?
6. Diga si el estado del agua en el punto E de la figura 6.1-1a depende de la trayectoria que se siga para modificar la temperatura y la presión del punto A hasta los valores del punto E.

6.1b Estimación de las presiones de vapor

La **volatilidad** de una especie es el grado al cual dicha especie tiende a pasar del estado líquido (o sólido) al de vapor. A una temperatura y presión dadas, hay una mayor probabilidad de que una sustancia muy volátil se encuentre como vapor que otra de baja volatilidad, la cual es posible que esté en fase condensada (líquido o sólido).

Los procesos de separación como la destilación se usan para separar las especies más volátiles de las menos volátiles mediante una vaporización parcial de mezclas líquidas. El vapor que se produce es rico en los componentes más volátiles de la alimentación, y el líquido residual es rico en los menos volátiles. *La presión de vapor de una especie es una medida de su volatilidad:* entre mayor es la presión de vapor a una temperatura dada, mayor es la volatilidad de la especie a dicha temperatura. Por lo tanto, los ingenieros que diseñan y analizan los proceso de separación necesitan conocer las presiones de vapor de las especies de proceso en función de la temperatura.

A menudo no se dispone de datos tabulados de presión de vapor a las temperaturas en cuestión, o quizá ni siquiera se tengan para una especie determinada. Una solución para esto es medir p^* a las temperaturas deseadas. Sin embargo, esto no siempre es conveniente, en particular cuando no se requiere un valor muy preciso. Otra alternativa es *estimar* la presión de vapor mediante una correlación empírica para $p^*(T)$. Reid, Prausnitz y Poling[2] resumen y comparan los métodos para determinar la presión de vapor, algunos de los cuales se describen en los siguientes párrafos.

La **ecuación de Clapeyron** relaciona p^*, la presión de vapor de una sustancia pura, con T, la temperatura absoluta:

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta \hat{H}_v}{T(\hat{V}_g - \hat{V}_l)} \qquad \textbf{(6.1-1)}$$

donde T es la temperatura *absoluta*; $\hat{V}_g$ y $\hat{V}_l$ son los volúmenes molares específicos (volumen/mol) del gas (vapor) y del líquido, respectivamente; y $\Delta\hat{H}_v$ es el **calor latente de vaporización**, o la energía necesaria para vaporizar un mol de líquido (el cual se define con mayor precisión en el capítulo 8).

A menos que la presión sea muy alta, el volumen específico del líquido será insignificante en relación con el del vapor (es decir, $\hat{V}_g - \hat{V}_l \approx \hat{V}_g$). Suponiendo que éste sea el caso, aplique la ecuación de estado de los gases ideales al vapor (para sustituir $\hat{V}_g$ con RT/p^* en la ecuación 6.1-1) y reordene la ecuación resultante con ayuda del cálculo elemental. Se obtiene

$$\frac{d(\ln p^*)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \hat{H}_v}{R} \qquad \textbf{(6.1-2)}$$

[2] R. C. Reid, J. H. Prausnitz, y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

(Convénzase de que la ecuación 6.1-2 es correcta trabajando en forma inversa para derivar la ecuación 6.1-1.)

Si la presión de vapor de una sustancia se mide a diversas temperaturas y se grafica $\ln p^*$ contra $1/T$ (o p^* contra $1/T$ sobre ejes semilogarítmicos), entonces, de la ecuación 6.1-2, la pendiente de la curva resultante a la temperatura dada es igual a $-\Delta\hat{H}_v/R$. Éste es el método que se emplea con mayor frecuencia para determinar los calores de vaporización de manera experimental.

Ahora suponga que el calor de vaporización de una sustancia es independiente (o casi) de la temperatura en el rango de ésta para el cual se conocen las presiones de vapor. Entonces, es posible integrar la ecuación 6.1-2 para obtener la **ecuación de Clausius-Clapeyron**.

$$\ln p^* = -\frac{\Delta\hat{H}_v}{RT} + B \qquad \textbf{(6.1-3)}$$

donde B es una constante que varía de una a otra sustancia. Según esta ecuación, la gráfica de ln p* contra $1/T$ (o una gráfica semilogarítmica de p^* contra $1/T$) debe ser una línea recta con pendiente $-\Delta\hat{H}_v/R$ e intersección B.

Si conoce $\Delta\hat{H}_v$ y p^* a una temperatura dada T_0, puede despejar B de la ecuación de Clausius-Clapeyron y emplear entonces esta ecuación para estimar p^* a cualquier temperatura cercana a T_0. Si tiene datos de p^* contra T, puede graficar $\ln p^*$ contra $1/T$ y determinar $\Delta\hat{H}_v/R$ y B en forma gráfica o por el método de los mínimos cuadrados (vea Apéndice A.1).

EJEMPLO 6.1-1 ***Estimación de la presión de vapor usando la ecuación de Clausius-Clapeyron***

La presión de vapor del benceno se mide a dos temperaturas, con los siguientes resultados:

$$T_1 = 7.6°\text{C}, \qquad p_1^* = 40 \text{ mm Hg}$$
$$T_2 = 15.4°\text{C}, \qquad p_2^* = 60 \text{ mm Hg}$$

Calcule el calor latente de vaporización y el parámetro B de la ecuación de Clausius-Clapeyron, y después estime p^* a 42.2°C con esta ecuación.

SOLUCIÓN

p^*(mm Hg)	T(°C)	T(K)
40	7.6	280.8
60	15.4	288.6

La pendiente de la línea que pasa por los dos datos puntuales en la gráfica de $\ln p^*$ contra $1/T$ es

$$-\frac{\Delta\hat{H}_v}{R} = \frac{\ln(p_2^*/p_1^*)}{[(1/T_2)-(1/T_1)]} = \frac{T_1T_2\ln(p_2^*/p_1^*)}{(T_1-T_2)}$$

$$= \frac{(280.8\text{ K})(288.6\text{ K})\ln(60\text{ mm Hg}/40\text{ mm Hg})}{(280.8-288.6)\text{ K}} = -4213\text{ K}$$

La intersección B se obtiene de la ecuación 6.1-3 como

$$B = \ln p_1^* + \frac{\Delta\hat{H}_v}{RT_1}$$

$$= \ln 40 + (4213/280.8) = 18.69$$

Por tanto, la ecuación de Clausius-Clapeyron es

$$\boxed{\ln p^* = -\frac{4213\text{ K}}{T(\text{K})} + 18.69} \qquad p^* \text{ en mm Hg}$$

Verificación: $T = 15.4°C \Rightarrow 288.6$ K

$$\ln p^* = -\frac{4213}{288.6} + 18.69 = 4.093$$

$$\Downarrow$$

$$p^* = \exp(4.093) = 60 \text{ mm Hg}\checkmark$$

Por último, a $T = 42.2°C = 315.4$ K

$$\ln p^* = -\frac{4213}{315.4} + 18.69 = 5.334$$

$$\Downarrow$$

$$p^* = \exp(5.334) = \boxed{207 \text{ mm Hg}}$$

La página 2-61 del *Manual de Perry* da la presión de vapor del benceno a 42.2°C como 200 mm Hg, de modo que al usar la ecuación de Clausius-Clapeyron se produce un error de estimación de casi 3.5%.

El calor de vaporización del benceno $\Delta\hat{H}_v$ puede calcularse por la pendiente de la gráfica de Clausius-Clapeyron $(-\Delta\hat{H}_v/R)$ como

$$\Delta\hat{H}_v = (\Delta\hat{H}_v/R)(R)$$

$$= \frac{4213 \text{ K} \mid 8.314 \text{ J}}{\mid \text{mol}\cdot\text{K}} = \boxed{35{,}030 \text{ J/mol}}$$

(El valor verdadero se acerca a 31, 000 J/mol.)

Los ingenieros químicos con frecuencia tienen la necesidad de conocer la presión de vapor de una especie a una temperatura dada. Hay tablas para p^* a diferentes temperaturas para muchas especies, pero es difícil interpolar entre los valores tabulados, ya que p^* varía en forma drástica con T. Las gráficas de p^* contra T para distintas especies no serían de particular utilidad, pues se requerirían muchos datos puntuales muy cercanos entre sí para generar cada gráfica y la curvatura de las gráficas dificultaría mostrar los datos en conjunto de muchas especies distintas.

Por fortuna, aunque la dependencia de la presión de vapor respecto a la temperatura puede ser muy poco lineal, el logaritmo de p^* varía con T casi del mismo modo para gran número de especies. En consecuencia, una gráfica logarítmica de la presión de vapor de una especie a una temperatura dada contra la presión de vapor de una especie de referencia a la misma temperatura tiende a ser lineal. Esta observación da lugar a la **gráfica de una sustancia de referencia a temperaturas iguales**. Si tiene los valores de p^* para una especie a dos o más temperaturas, puede consultar las presiones de vapor de una sustancia de referencia (en general agua) a la misma temperatura y graficar $p^*(T)$ contra $p^*_{\text{ref}}(T)$ sobre ejes logarítmicos. De esta manera, puede dibujar una línea recta a través de los puntos graficados y luego usar, con bastante exactitud, la gráfica para estimar p^* a cualquier temperatura a partir del valor conocido de p^*_{ref} a la misma temperatura, como se muestra en la figura 6.1-2.

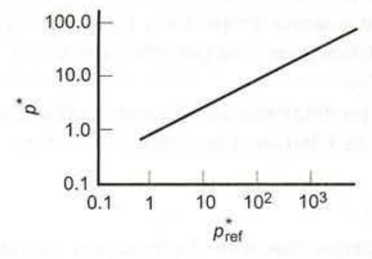


Figura 6.1-2 Gráfica de la sustancia de referencia para la correlación de la presión de vapor.

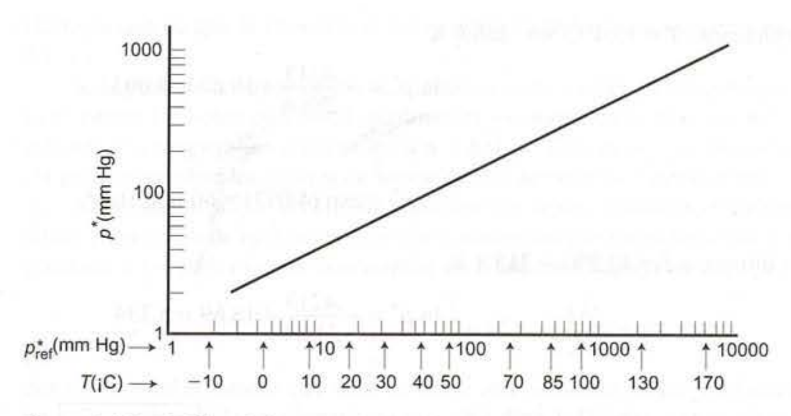


Figura 6.1-3 Gráfica de la sustancia de referencia: escala de temperaturas para el agua en la abscisa.

Casi siempre se da un paso adicional para construir las gráficas de ese tipo. Su uso normal consiste en determinar p^* para una T dada; p^*_{ref} es sólo una cantidad intermedia que se emplea para relacionar estas variables. Puede evitar la necesidad de buscar p^*_{ref} para cada temperatura dada si presenta los valores de $T\,(p^*_{\text{ref}})$ sobre una segunda escala de abscisas (vea la figura 6.1-3). Ahora, para encontrar $p^*(T)$ sólo necesita encontrar T sobre la nueva escala de abscisas; el valor de $p^*_{\text{ref}}\,(T)$ estará en el mismo valor de la abscisa y la curva de p^* contra p^*_{ref} podrá usarse para determinar $p^*\,(T)$.

Observe, sin embargo, que ya no se requiere la escala p^*_{ref}, ya que una vez que encuentre T sobre la abscisa puede consultar directamente la curva. Por tanto, es posible omitir la escala p^*_{ref} dejando lo que se denomina un **diagrama de Cox** (log p^* en la ordenada y la escala de temperaturas en la abscisa, como se ve en la figura 6.1-3). Puede comprar un papel especial para estas gráficas —llamado en ocasiones **papel de presión de vapor**— que presenta estos ejes como coordenadas. La figura 6.1-4 muestra los diagramas de Cox de diversas sustancias.

También es posible obtener correlaciones lineales mediante **gráficas de Duhring**, que son gráficas de la temperatura a la cual una sustancia tiene determinada presión de vapor, contra la temperatura a la cual una sustancia de referencia tiene esa misma presión de vapor. Los principios de preparación y uso de estas gráficas son idénticos a los del diagrama de Cox.

Una expresión empírica bastante simple que correlaciona muy bien los datos de presión de vapor y temperatura, es la **ecuación de Antoine**.

$$\log_{10} p^* = A - \frac{B}{T+C} \tag{6.1-4}$$

La tabla B.4 da los valores de A, B y C para diversos compuestos. Observe las unidades de p^* y T (mm Hg y °C para las constantes de la tabla B.4) y la base logarítmica (10 en el caso de la ecuación 6.1-4 y la tabla B.4). Cuando se obtienen parámetros de fuentes múltiples es necesario tener mayor cuidado en relación con las unidades empleadas.

AUTOEVALUACIÓN

1. Necesita saber la presión de vapor del *n*-hexano a 87°C. Mencione dos métodos que le permitan estimar esta cantidad usando el material disponible.
2. Suponga que le indican la presión de vapor p^* de una sustancia a tres temperaturas cercanas, T_1, T_2 y T_3, y desea determinar p^* a una cuarta temperatura T_4, que está muy lejana de las otras tres. Emplee la ecuación de Clausius-Clapeyron para correlacionar p^* y T. ¿Cómo graficaría y extrapolaría los datos para obtener T_4?
3. ¿Por qué sería preferible utilizar un diagrama de Cox para graficar y extrapolar los datos de la pregunta 2 en vez de la ecuación de Clausius-Clapeyron?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Dé todas las razones que se le ocurran, aunque parezcan ilógicas, para averiguar la presión de vapor de una sustancia a una temperatura dada. (*Ejemplo*: desea saber si puede dejar la sustancia toda la noche en un matraz destapado sin que se evapore la mayor parte.)

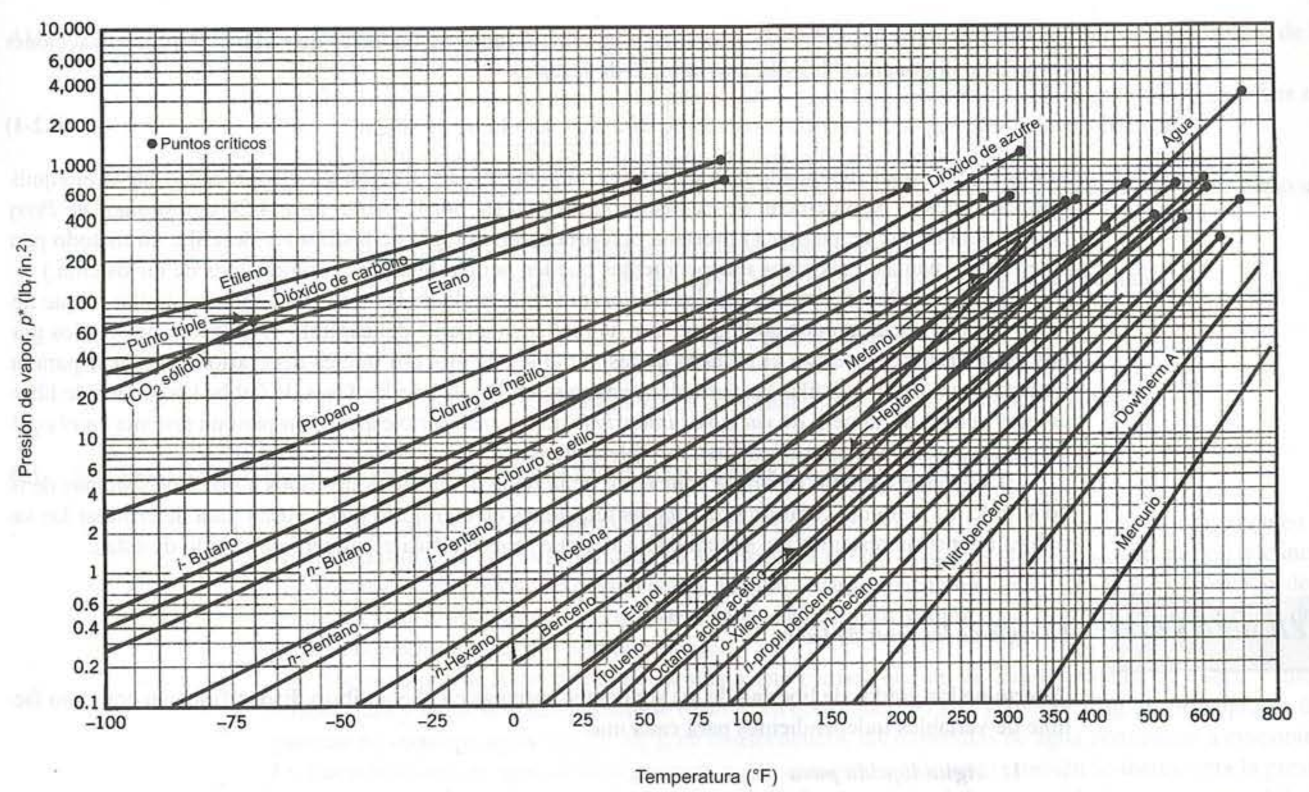


Figura 6.1-4 Diagrama de Cox de las gráficas de presión de vapor. (Tomado de A. S. Foust *et al.*, *Principles of Unit Operations*, Wiley, Nueva York, p. 550.)

6.2 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

Cuando se ponen en contacto dos fases, casi siempre se realiza una redistribución de los componentes de cada fase —las especies se evaporan, condensan, disuelven o precipitan hasta alcanzar un estado de equilibrio en el cual las temperaturas y presiones de ambas fases son las mismas y la composición de cada una de ellas ya no cambia con el tiempo.

Suponga que tiene un recipiente cerrado donde hay tres componentes A, B y C distribuidos entre las fases líquida y gaseosa, y desea describir este sistema a otra persona con suficiente detalle para que pueda duplicarlo con exactitud. Especificar las temperatura y presión del sistema, las masas de cada fase y dos fracciones másicas o molares para cada fase sería más que suficiente; sin embargo, no todas estas variables son independientes —una vez que algunas se especifican, la naturaleza establece otras y, en ciertos casos, pueden calcularse a partir de las propiedades físicas de los componentes del sistema.

Las variables que describen las condiciones de un sistema de procesos se dividen en dos categorías: **variables extensivas**, que dependen del tamaño del sistema, y **variables intensivas**, que no dependen de él. La masa y el volumen son ejemplos de variables extensivas; mientras que entre las intensivas están la temperatura, presión, densidad y volumen específico, y las fracciones másica y molar de los componentes individuales del sistema en cada fase.

El número de variables intensivas que es posible especificar de manera independiente para un sistema en equilibrio se denomina **grados de libertad** del sistema. Sean

$$\Pi = \text{número de fases de un sistema en el equilibrio}$$
$$c = \text{número de especies químicas}$$
$$GL = \text{grados de libertad}$$

La relación entre GL, Π y c se determina mediante la **regla de las fases de Gibbs**. Si no hay reacciones entre los componentes del sistema, la regla de fases es

$$\boxed{GL = 2 + c - \Pi} \tag{6.2-1}$$

Si hay r reacciones independientes entre los componentes del sistema y éstas proceden hasta el equilibrio, entonces el lado derecho de esta ecuación se reduce por r. (*Nota*: la p. 4-24 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) presenta una prueba de la regla de las fases y describe un método para determinar cuántas reacciones independientes pueden ocurrir entre los componentes de un sistema.)

El significado del término *grados de libertad* en la regla de las fases de Gibbs es similar al que tiene en los análisis de grados de libertad que ha realizado a partir del capítulo 4. En esos análisis, los grados de libertad representan el número de las variables de proceso que es necesario especificar para un sistema, y así poder calcular las variables restantes. En la regla de las fases de Gibbs los grados de libertad son iguales al número de *variables intensivas* que es necesario especificar para un sistema *en el equilibrio*, para poder calcular las demás variables intensivas.

El siguiente ejemplo ilustra la aplicación de la regla de las fases de Gibbs a diversos sistemas de tipo simple. El resto del capítulo presenta las relaciones de equilibrio que se usan para determinar las variables intensivas restantes del sistema, una vez que se especifica el número permitido de éstas.

EJEMPLO 6.2-1 ***La regla de las fases de Gibbs***

Determine los grados de libertad de los siguientes sistemas en el equilibrio. Especifique un conjunto factible de variables independientes para cada uno.

1. ***Agua líquida pura***

Una fase ($\Pi = 1$), un componente ($c = 1$)

$$\Downarrow$$

$$GL = 2 + 1 - 1 = 2$$

Es necesario especificar dos variables intensivas para fijar el estado del sistema; por ejemplo, T y P. Una vez que se especifican las variables, pueden determinarse otras variables intensivas, como densidad y viscosidad.

2. ***Una mezcla de agua como líquido, sólido y vapor***

Tres fases ($\Pi = 3$), un componente ($c = 1$)

$$\Downarrow$$

$$GL = 2 + 1 - 3 = 0$$

No se puede especificar más información sobre el sistema y todas las variables intensivas son fijas. Observe, en la figura 6.1-1a, que tres fases coexisten en equilibrio a las mismas temperatura y presión.

3. ***Una mezcla vapor-líquido de acetona y metiletilcetona (MEK)***

Dos fases ($\Pi = 2$), dos componentes ($c = 2$)

$$\Downarrow$$

$$GL = 2 + 2 - 2 = 2$$

Se debe especificar dos variables para fijar el estado del sistema. Por ejemplo, al fijar T y P se fijan las fracciones molares de acetona y MEK en las fases de vapor y líquida. Por otra parte, es posible especificar la fracción molar de acetona en el vapor y T, y entonces se fijan los valores de P y la fracción molar de acetona en el líquido.

AUTOEVALUACIÓN

1. Defina y dé ejemplos de variables extensivas e intensivas. Defina los "grados de libertad de un sistema". ¿Cuál es la regla de las fases de Gibbs?
2. Use la regla de las fases para determinar los grados de libertad de cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio, y señale un conjunto de variables que pueden especificarse.
   (a) Cristales de NaCl suspendidos en una solución acuosa de NaCl.
   (b) Aire húmedo en equilibrio con agua condensada (el aire seco puede considerarse como una especie).
   (c) Una mezcla vapor-líquido de cuatro hidrocarburos.
   (d) Una mezcla gaseosa de H_2, Br_2 y HBr, considerando que la reacción única

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2\ HBr$$

alcanzó el equilibrio. (Vea el comentario después de la ecuación 6.2-1.)

6.3 SISTEMAS GAS-LÍQUIDO: UN COMPONENTE CONDENSABLE

Los sistemas que contienen varios componentes, de los cuales sólo uno puede existir como líquido en las condiciones de proceso, son comunes en los procesos industriales. Los procesos de separación que incluyen sistemas como éstos son **evaporación**, **secado** y **humidificación** —en todos hay transferencia de líquido hacia la fase gaseosa— y **condensación** y **deshumidificación**, que implican la transferencia de la especie condensable del gas a la fase líquida.

Suponga que se introduce agua líquida a una cámara que en un inicio contiene aire seco y que la temperatura y la presión del sistema se mantienen constantes a 75°C y 760 mm Hg. Al principio, la fase gaseosa no contiene agua ($p_{H_2O} = 0$) y, en consecuencia, las moléculas de agua comienzan a evaporarse. La fracción molar de agua en fase gaseosa, y_{H_2O}, aumenta, y por tanto también se incrementa la presión parcial del agua, $p_{H_2O} = y_{H_2O}P$. Al final, sin embargo, la cantidad de agua en la fase gaseosa es tal, que la velocidad a la cual las moléculas de agua entran a la fase gaseosa se aproxima a cero, y en adelante ya no se producen cambios en la cantidad o composición de ninguna de las fases. Se dice entonces que la fase gaseosa está **saturada** con agua —contiene toda el agua posible a las temperatura y presión del sistema— y el agua en la fase gaseosa se denomina **vapor saturado**.

Apliquemos la regla de las fases de Gibbs a este sistema en equilibrio. Como hay dos fases y dos componentes,

$$GL = 2 + c - \Pi = 2$$

De aquí que sólo se pueden especificar dos de las tres variables intensivas, T, P y y_{H_2O}, y que debe existir alguna relación que determine en forma única el valor de la tercera variable una vez que se especifican las dos primeras.[3]

Una ley que describa el comportamiento de los sistemas gas-líquido bajo un amplio rango de condiciones proporciona la relación deseada. *Si un gas a temperatura T y presión P contiene un vapor saturado, cuya fracción molar es y_i (mol vapor/moles totales de gas) y este vapor es la única especie que se condensaría si se redujera un poco la temperatura, entonces la presión parcial del vapor en el gas es igual a la presión de vapor del componente puro $p_i^*(T)$ a la temperatura del sistema.*

Ley de Raoult, una especie condensable:
$$p_i = \boxed{y_iP = p_i^*(T)} \qquad \textbf{(6.3-1)}$$

La ecuación 6.3-1 es un caso limitante de la **ley de Raoult**, la cual se presentará dentro de un contexto más general en la sección 6.4. Es la relación fundamental que se emplea en el análisis de los sistemas gas-líquido en equilibrio que contienen un componente condensable. Estos sistemas generan una gran va-

[3]Se podría argumentar que al fijar en cero la fracción molar de aire en el agua líquida, se utiliza un grado de libertad. De hecho, no estamos fijando un valor preciso de esta variable; lo único que decimos es que la fracción molar de aire en el agua líquida se aproxima a cero, y el valor es tan pequeño que no afecta el comportamiento de la fase líquida ni los balances de masa del sistema.

riedad de problemas, pero casi todos requieren del conocimiento de dos de las variables y_i, P o T y de la determinación de la tercera aplicando la ecuación 6.3-1.

EJEMPLO 6.3-1 ***Composición de un sistema gas-vapor saturado***

El aire y el agua líquida se encuentran en equilibrio en una cámara cerrada a 75°C y 760 mm Hg. Calcule la composición molar de la fase gaseosa.

SOLUCIÓN Como el gas y el líquido están en equilibrio, el aire debe estar saturado con vapor de agua (de lo contrario, se evaporaría más agua) de modo que es posible aplicar la ley de Raoult:

$$y_{H_2O} = p^*_{H_2O}(75°C)/P$$

De la tabla B.3 del Apéndice B, $p^*_{H_2O}$ (75°C) = 289 mm Hg. En consecuencia,

$$y_{H_2O} = \frac{789 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = \boxed{0.380 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol}}}$$

$$y_{\text{aire seco}} = 1 - y_{H_2O} = \boxed{0.620 \frac{\text{mol aire seco}}{\text{mol}}}$$

A continuación se resumen varios puntos importantes relacionados con el comportamiento de los sistemas gas-líquido y diversos términos utilizados para describir el estado de dichos sistemas.

1. Un gas en equilibrio con un líquido debe estar saturado con los componentes volátiles del líquido.
2. La presión parcial de un vapor en equilibrio en una mezcla gaseosa que contiene un solo componente condensable no puede exceder la presión de vapor del componente puro a la temperatura del sistema. Si $p_i = p_i^*$, el vapor está saturado; cualquier intento de incrementar p_i —agregando más vapor a la fase gaseosa o aumentando la presión total a temperatura constante— debe conducir, por el contrario, a la condensación.
3. Un vapor presente en un gas en cantidad menor a la de saturación, se denomina **vapor sobrecalentado**. Para dicho vapor,

$$p_i = \boxed{y_i P < p_i^*(T)} \qquad \textbf{(6.3-2)}$$

Como sólo el vapor saturado puede condensarse (¿por qué?), para alcanzar la condensación en un sistema que contenga un vapor sobrecalentado, es necesario modificar una o más variables de la ecuación 6.3-2, de modo que esta desigualdad se transforme en la igualdad de la ley de Raoult. Esto puede hacerse de varias maneras, como aumentando la presión a temperatura constante (el lado izquierdo aumenta y el derecho permanece constante), o reduciendo la temperatura a presión constante (el lado izquierdo permanece constante y el derecho disminuye).

4. Si un gas que contiene un vapor sobrecalentado se enfría a presión constante, la temperatura a la cual se satura el vapor se denomina **punto de rocío** del gas. Por la ley de Raoult (ecuación 6.3-1),

$$p_i = \boxed{y_i P = p_i^*(T_{pr})} \qquad \textbf{(6.3-3)}$$

La diferencia entre la temperatura y el punto de rocío de un gas se llama **grados de sobrecalentamiento** del gas. Si se conocen dos cantidades cualesquiera de y_i, P y T_{pr} (o, de manera equivalente, la temperatura del gas y los grados de sobrecalentamiento), es posible determinar la tercera a partir de la ecuación 6.3-3 y una tabla, gráfica o ecuación que relacione p_i^* con T.

EJEMPLO 6.3-2 ***Balances de materia en torno a un condensador***

Una corriente de aire a 100°C y 5260 mm Hg contiene 10.0% de agua por volumen.

1. Calcule el punto de rocío y los grados de sobrecalentamiento del aire.
2. Calcule el porcentaje del vapor que se condensa y la composición final de la fase gaseosa si el aire se enfría hasta 80°C a presión constante.
3. Calcule el porcentaje de condensación y la composición final de la fase gaseosa si, en vez de enfriar el aire, se comprime isotérmicamente hasta 8500 mm Hg.
4. Suponga que se realiza el proceso de la parte 2, se analiza el gas producido, y la fracción molar de agua difiere de manera considerable respecto al valor calculado. ¿Cuál podría ser la causa de la diferencia entre los valores calculados y medidos? (Mencione varias posibilidades.)

SOLUCIÓN

1. $p_{H_2O} = y_{H_2O}P = (0.100)(5260 \text{ mm Hg}) = 526 \text{ mm Hg}$
$p^*_{H_2O}(100°C) = 760 \text{ mm Hg} > p_{H_2O} \Longrightarrow$ el vapor está sobrecalentado (vea la desigualdad 6.3-2)

Por la ecuación 6.3-3

$$p_{H_2O} = p^*_{H_2O}(T_{pr}) = 526 \text{ mm Hg}$$

$$\Big\downarrow \text{Tabla B.3}$$

$$\boxed{T_{pr} = 90°C}$$

y el aire tiene $100°C - 90°C = \boxed{10°C \text{ de sobrecalentamiento}}$

2. Dado que el aire se satura a 90°C, el enfriamiento adicional debe conducir a la condensación. Como los productos son agua líquida en equilibrio con una fase gaseosa, el vapor de agua en el gas debe permanecer saturado.

En el siguiente diagrama de flujo, las siglas BDA (*Bone-dry air*) significan **aire 100% seco**, un término que se emplea para designar al componente libre de agua de una mezcla de aire-vapor de agua.

Base: 100 mol de gas de alimentación

100 mol
0.100 mol H_2O(v)/mol
0.900 mol BDA/mol
T = 100°C, P = 5260 mm Hg
→ CONDENSADOR →
n_2(mol)
y[mol H_2O(v)/mol]
$(1-y)$(mol BDA/mol)
T = 80°C, P = 5260 mm Hg
Saturado con H_2O
↓
n_1[mol H_2O (l)]

Hagamos primero un análisis de grados de libertad. Tres variables desconocidas aparecen en el diagrama: n_1, n_2 y y. Dado que nada más participan dos especies en el proceso, sólo es posible escribir dos balances de materia independientes; en consecuencia hace falta una ecuación. Si no observáramos que el gas en la salida del condensador está saturado con agua, sería imposible resolver el problema; sin embargo, la condición de saturación aporta la tercera ecuación requerida, la ley de Raoult.

Puede obtener la solución como sigue: aplique la ley de Raoult en la salida para determinar y, la fracción molar de agua en el gas de salida; luego utilice un balance del aire seco para determinar n_2, y un balance molar total o del agua para determinar la incógnita final, n_1.

Ley de Raoult en la salida $yP = p^*_{H_2O}(T)$

$$\Downarrow$$

$$y = \frac{p^*_{H_2O}(80°C)}{P} = \frac{355 \text{ mm Hg}}{5260 \text{ mm Hg}} = \boxed{0.0675 \ \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol}}}$$

Balance del aire seco

$$\frac{100 \text{ mol} \mid 0.900 \text{ mol BDA}}{\text{mol}} = n_2(1-y)$$

$$\Downarrow y = 0.0675$$

$$n_2 = 96.5 \text{ mol}$$

Balance molar total

$$100 \text{ mol} = n_1 + n_2$$

$$\Downarrow n_2 = 96.5 \text{ mol}$$

$$n_1 = 3.5 \text{ mol } H_2O \text{ condensada}$$

Porcentaje de condensación

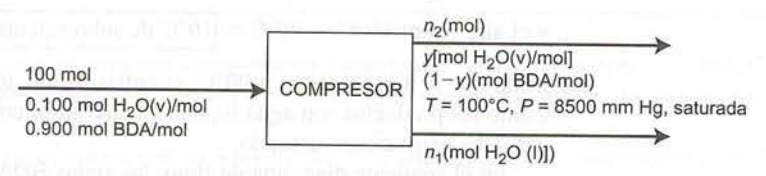
$$\frac{3.5 \text{ mol } H_2O \text{ condensada}}{(0.100 \times 100) \text{ mol } H_2O \text{ alimentada}} \times 100\% = \boxed{35\%}$$

3. En el inicio, $y_{H_2O}P < p^*_{H_2O}(100°C)$. La saturación ocurre cuando P es lo bastante alta para que la desigualdad se transforme en igualdad, o

$$P_{\text{saturación}} = \frac{p^*_{H_2O}(100°C)}{y_{H_2O}} = \frac{760 \text{ mm}}{0.100} = 7600 \text{ mm Hg}$$

Cualquier aumento de P por arriba de 7600 mm Hg debe ocasionar condensación, de modo que los productos de la compresión a 8500 mm Hg deben incluir una corriente líquida.

Base: 100 mol de gas de alimentación



Antes de encontrar la solución, intente hacer un plan como se hizo siguiendo el diagrama de flujo de la parte 2.

Ley de Raoult

$$y = \frac{p^*_{H_2O}(100°C)}{P} = \frac{760 \text{ mm Hg}}{8500 \text{ mm HG}} = \boxed{0.0894 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol}}}$$

Balance del aire seco

$$(100 \text{ mol})(0.900) = n_2(1-y)$$

$$\Downarrow y = 0.0894$$

$$n_2 = 98.8 \text{ mol}$$

Balance molar total

$$100 \text{ mol} = n_1 + n_2$$

$$\Downarrow n_2 = 98.8 \text{ mol}$$

$$n_1 = 1.2 \text{ mol } H_2O \text{ condensada}$$

Porcentaje de condensación

$$\frac{1.2 \text{ mol } H_2O \text{ condensada}}{(0.100 \times 100) \text{ mol } H_2O \text{ alimentada}} \times 100\% = \boxed{12\%}$$

4. (a) Error experimental (debe ser capaz de mencionar muchas posibilidades). (b) El condensador no estaba en estado estacionario cuando se realizaron las mediciones, quizá porque el sistema aún no había alcanzado el equilibrio después del arranque o porque el vapor de agua se estaba adsorbiendo sobre las paredes del condensador. (c) Las corrientes de salida de gas y líquido no estaban en el equilibrio (es decir, la condensación ocurrió en realidad a una temperatura menor de 100°C y las

corrientes de producto se separaron y recalentaron antes de salir). (d) La ley de Raoult no se aplica (ésta no es una explicación probable para el sistema aire-agua en las condiciones dadas).

El mecanismo de evaporación de un líquido depende de los valores relativos de la presión de vapor del líquido y la presión total del sistema. Si la evaporación tiene lugar a una temperatura tal que $p^* < P$, el proceso incluye la transferencia de moléculas desde la superficie del líquido al gas que está sobre dicha superficie, mientras que si $p^* = P$, se forman burbujas de vapor en todo el líquido, pero sobre todo en las paredes del recipiente caliente: es decir, el líquido *hierve*. La temperatura a la cual $p^* = P$ es el **punto de ebullición** del líquido a una presión dada.

AUTOEVALUACIÓN

1. Si el vapor de agua está en equilibrio con agua líquida, ¿debe estar saturado el vapor? ¿Puede estar saturado un vapor si no hay líquido en el sistema?
2. La presión de vapor de la acetona a 22.7°C es 200 mm Hg. Se mantiene acetona líquida en un matraz cerrado a 22.7°C y el gas encima del líquido contiene aire y vapor de acetona a una presión de 960 mm Hg. Diga cuál es (a) la presión parcial de la acetona en el gas, (b) la presión parcial de N_2, y (c) la fracción molar de la acetona en el gas. ¿Qué suposición hizo para responder a la pregunta anterior? ¿Cómo determinaría el punto de ebullición de la acetona, suponiendo una presión total constante de 960 mm Hg?
3. Suponga que tiene una curva de $p^*_{H_2O}$ contra T, y le indican la temperatura y la presión (T_0 y P_0) de una mezcla de agua y gases no condensables.
   - **a.** Defina el punto de rocío del gas y diga si el vapor se saturaría o sobrecalentaría si $T_0 > T_{pr}$. ¿Y si $T_0 = T_{pr}$?
   - **b.** Si le dicen que el gas está saturado, ¿cómo calcularía la fracción molar del agua en él? ¿Qué ocurriría con el vapor si (i) calentara el gas isobáricamente (a presión constante), (ii) lo enfriara a presión constante, (iii) lo comprimiera isotérmicamente (a temperatura constante), y (iv) lo expandiera a temperatura constante?
   - **c.** Si le dan la fracción molar de agua en el gas, ¿cómo calcularía el punto de rocío del gas?
   - **d.** Si le indican los grados de sobrecalentamiento del gas, ¿cómo calcularía la fracción molar de agua en éste?

Es común usar varias cantidades además de las que se presentan en la sección anterior para describir el estado y la composición de un gas que contiene un solo vapor condensable. *En las definiciones que se dan a continuación, el término "saturación" se refiere a cualquier combinación gas-vapor, mientras que el término "humedad" se refiere de manera específica a un sistema de aire-agua.*

Suponga que un gas a temperatura T y presión P contiene un vapor cuya presión parcial es p_i y cuya presión de vapor es $p_i^*(T)$.

Saturación relativa (humedad relativa)

$$s_r(h_r) = \frac{p_i}{p_i^*(T)} \times 100\% \tag{6.3-4}$$

Una humedad relativa de 40%, por ejemplo, significa que la presión parcial de vapor de agua es igual a 4⁄10 de la presión de vapor del agua a la temperatura del sistema.

Saturación molal (humedad molal)

$$s_m(h_m) = \frac{p_i}{P - p_i} = \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de aire seco libre de vapor}} \tag{6.3-5}$$

(¿Puede probar la segunda igualdad?)

Saturación absoluta (humedad absoluta)

$$s_a(h_a) = \frac{p_i M_i}{(P - p_i) M_{seco}} = \frac{\text{masa de vapor}}{\text{masa de aire seco}} \tag{6.3-6}$$

donde M_i es el peso molecular del vapor y M_{seco} es el peso molecular promedio del gas seco (sin vapor).

Porcentaje de saturación (porcentaje de humedad)

$$s_p(h_p) = \frac{s_m}{s_m^*} \times 100\% = \frac{p_i(P - p_i)}{p_i^* / (P - p_i^*)} \times 100 \tag{6.3-7}$$

Si le dan cualquiera de estas cantidades para un gas a temperatura y presión dadas, puede resolver la ecuación definitoria para calcular la presión parcial o fracción molar de vapor en el gas; a partir de esto, puede usar las fórmulas que se dan antes para calcular el punto de rocío y los grados de sobrecalentamiento.

AUTOEVALUACIÓN La presión de vapor del estireno es 100 mm Hg a 82°C y 200 mm Hg a 100°C. Un gas que tiene 10 mol% de estireno y 90 mol% de no condensables está en un tanque a 100°C y 1000 mm Hg. Calcule:

1. El punto de rocío del gas.
2. La saturación relativa.
3. La saturación molal y el porcentaje de saturación.

EJERCICIOS DE CREATIVIDAD

1. Suponga que sabe la temperatura y la presión barométrica en determinado día. Diga todos los métodos que se le ocurran para determinar —de manera exacta o aproximada— la fracción molar de vapor de agua en el aire.
2. Repita la pregunta 1, pero esta vez limítese a los métodos que usen un oso de peluche para la determinación. (*Ejemplo*: saturar al oso con agua, y medir la velocidad a la cual pierde peso por la evaporación.)

EJEMPLO 6.3-3 Se alimenta aire húmedo a 75°C, 1.1 bar y 30% de humedad relativa a una unidad de proceso, a velocidad de 1000 m³/h. Determine (1) las velocidades de flujo molar del agua, aire seco y oxígeno que entran a la unidad de proceso, (2) la humedad molal y la absoluta, y el porcentaje de humedad del aire, y (3) el punto de rocío.

SOLUCIÓN **1.**

$$h_r(\%) = 100 p_{H_2O}/p^*_{H_2O}(75°C)$$

$$\Big\Downarrow \quad h_r = 30\%,\quad p^*_{H_2O}(75°C) = 289 \text{ mm Hg (de la tabla B.3)}$$

$$p_{H_2O} = (0.3)(289 \text{ mm Hg}) = 86.7 \text{ mm Hg}$$

$$\Big\Downarrow \quad y_{H_2O} = p_{H_2O}/P,\quad P = 1.1 \text{ bar} \Rightarrow 825 \text{ mm Hg}$$

$$y_{H_2O} = (86.7 \text{ mm Hg})/(825 \text{ mm Hg}) = 0.105 \text{ mol } H_2O/\text{mol}$$

La velocidad molar de flujo del aire húmedo se obtiene de la ecuación de estado de los gases ideales como:

$$\dot{n} = P\dot{V}/RT = \frac{1000 \text{ m}^3}{\text{h}} \left| \frac{1.1 \text{ bar}}{348 \text{ K}} \right| \frac{\text{kmol·K}}{0.0831 \text{ m}^3\cdot\text{bar}} = 38.0 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

En consecuencia,

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{38.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{0.105 \text{ kmol } H_2O}{\text{kmol}} \right. = \boxed{3.99 \frac{\text{kmol } H_2O}{\text{h}}}$$

$$\dot{n}_{BDA} = \frac{38.0 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{(1 - 0.105) \text{ kmol BDA}}{\text{kmol}} \right. = \boxed{34.0 \frac{\text{kmol BDA}}{\text{h}}}$$

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{34.0 \text{ kmol BDA}}{\text{h}} \left| \frac{0.21 \text{ kmol } O_2}{\text{kmol BDA}} \right. = \boxed{7.14 \frac{\text{kmol } O_2}{\text{h}}}$$

2. $$h_m = \frac{p_{H_2O}}{P - p_{H_2O}} = \frac{86.7\,\text{mm Hg}}{(825-86.7)\,\text{mm Hg}} = \boxed{0.117\frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol BDA}}}$$

Podría haberse obtenido la misma respuesta a partir de los resultados de la parte 1 como (3.99 kmol H_2O/h)/(34.0 kmol BDA/h).

$$h_a = \frac{0.117 \text{ kmol } H_2O}{\text{kmol BDA}} \left| \frac{18.0 \text{ kg } H_2O}{\text{kmol } H_2O} \right| \frac{1 \text{ kmol BDA}}{29.0 \text{ kg BDA}} = \boxed{0.0726 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg BDA}}}$$

$$h_m^* = \frac{p^*_{H_2O}}{P - p^*_{H_2O}} = \frac{289 \text{ mm Hg}}{(825-289) \text{ mm Hg}} = 0.539 \frac{\text{kmol } H_2O}{\text{kmol BDA}}$$

$$h_p = 100 h_m / h_m^* = (100)(0.117)/(0.539) = \boxed{21.7\%}$$

3. $p_{H_2O} = 86.7 \text{ mm Hg} = p^*_{H_2O}(T_{pr})$

$\Downarrow$ Tabla B.3

$$\boxed{T_{pr} = 48.7°C}$$

6.4 SISTEMAS MULTICOMPONENTES GAS-LÍQUIDO

Los procesos gas-líquido que incluyen varios componentes en cada fase implican muchas reacciones químicas, tanto en la destilación y transferencia de una o más especies de un gas a un líquido (**absorción** o **lavado**) o en el proceso inverso (**agotamiento**).

Cuando las fases de gas y líquido con componentes múltiples están en equilibrio, es posible especificar un número limitado de variables intensivas del sistema en forma arbitraria (la regla de las fases de Gibbs determina este número) y las variables restantes pueden obtenerse luego mediante las relaciones de equilibrio para la distribución de componentes entre ambas fases. En esta sección definiremos varias de estas relaciones e ilustraremos su uso para resolver problemas de balance de materia.

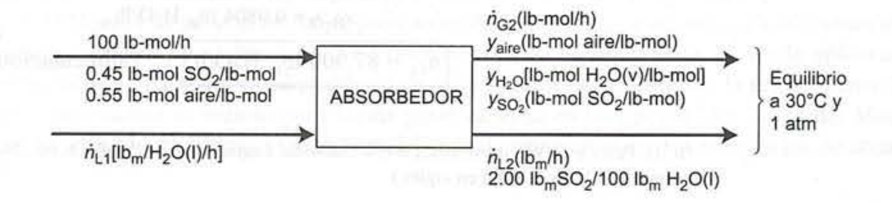
6.4a Datos de equilibrio vapor-líquido

La mejor manera de evaluar las composiciones en el equilibrio es empleando datos tabulados. Las pp. 2-76 a 2-89 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) dan las presiones parciales de vapores sobre diversas soluciones líquidas. El ejemplo 6.4-1 ilustra el uso de tales datos.

EJEMPLO 6.4-1 ***Absorción de SO_2***

Una corriente de gas consiste en 100 lb-mol/h de una mezcla de SO_2-aire que contiene 45 mol% de SO_2, se pone en contacto con agua líquida en un absorbedor continuo a 30°C. Al analizar el líquido que sale del absorbedor se determina que contiene 2.00 g de SO_2 por 100 g de H_2O. Suponiendo que las corrientes de gas y líquido que salen del absorbedor están en equilibrio a 30°C y 1 atm, calcule la fracción de SO_2 que entra y se absorbe en el agua y la velocidad de alimentación de agua requerida.

SOLUCIÓN ***Base: velocidad dada de alimentación del gas***



En la tabla 3-12 de la p. 3-65 de la 6a. edición del *Manual de Perry*[4] se ve que las presiones parciales en el equilibrio del H_2O y SO_2 sobre una solución de la composición indicada son

$$p_{H_2O} = 31.6 \text{ mm Hg}$$
$$p_{SO_2} = 176 \text{ mm Hg}$$

de modo que la composición de la corriente del gas de salida es

$$y_{H_2O} = \frac{31.6 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.0416 \frac{\text{lb-mol } H_2O}{\text{lb-mol}}$$

$$y_{SO_2} = \frac{176 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.232 \frac{\text{lb-mol } SO_2}{\text{lb-mol}}$$

$$y_{\text{aire}} = 1 - y_{H_2O} - y_{SO_2} = 0.727 \frac{\text{lb-mol de aire}}{\text{lb-mol}}$$

Quedan tres variables desconocidas del proceso —$\dot{n}_{L_1}$, $\dot{n}_{G_2}$ y $\dot{n}_{L_2}$— y como es posible escribir un total de tres balances independientes, el sistema es determinado.

Balance de aire

$$(0.55 \times 100) \frac{\text{lb-mol de aire}}{\text{h}} = y_{\text{aire}} \dot{n}_{G_2}$$

$$\Downarrow \; y_{\text{aire}} = 0.727 \text{ lb-mol de aire/lb-mol}$$

$$\dot{n}_{G_2} = 75.7 \text{ lb-mol/h}$$

Para escribir los dos balances restantes, es necesario determinar las fracciones másicas de SO_2 y H_2O en el efluente líquido.

$$\frac{2.00 \text{ lb}_m SO_2}{100 \text{ lb}_m H_2O} \Longrightarrow \frac{2.00 \text{ lb}_m SO_2}{102 \text{ lb}_m \text{ total}} \Longrightarrow x_{SO_2} = 0.0196 \text{ lb}_m SO_2/\text{lb}_m$$

$$\Downarrow \; x_{SO_2} + x_{H_2O} = 1$$

$$x_{H_2O} = 0.9804 \text{ lb}_m H_2O/\text{lb}_m$$

Balance de SO_2

$$\frac{100 \text{ lb-mol}}{\text{h}} \left| \frac{0.45 \text{ lb-mol } SO_2}{\text{lb-mol}} \right. = \dot{n}_{G_2} y_{SO_2} + \frac{\dot{L}_2(\text{lb}_m)}{(\text{h})} \left| \frac{x_{SO_2} (\text{lb}_m SO_2)}{(\text{lb}_m)} \right| \frac{\text{lb-mol}}{64 \text{ lb}_m SO_2}$$

$$\Downarrow \; \dot{n}_{G_2} = 75.7 \text{ lb-mol/h}, \; y_{SO_2} = 0.232, \; x_{SO_2} = 0.0196$$

$$\dot{n}_{L_2} = 89{,}600 \text{ lb}_m\text{/h}$$

Balance de H_2O

$$\dot{n}_{L_1} (\text{lb}_m H_2O/\text{h}) = \frac{\dot{n}_{G_2} (\text{lb-mol})}{(\text{h})} \left| \frac{y_{H_2O} (\text{lb-mol } H_2O)}{(\text{lb-mol})} \right| \frac{18 \text{ lb}_m H_2O}{\text{lb-mol}} + \dot{n}_{L_2} x_{H_2O}$$

$$\Downarrow \; \dot{n}_{G_2} = 75.7 \text{ lb-mol/h}, \; y_{H_2O} = 0.0416 \text{ lb-mol } H_2O/\text{lb-mol}, \; \dot{n}_{L_2} = 89{,}600 \text{ lb}_m\text{/h}, \; x_{H_2O} = 0.9804 \text{ lb}_m H_2O/\text{lb}_m$$

$$\boxed{\dot{n}_{L_1} = 87{,}900 \text{ lb}_m H_2O/\text{h}} \quad \text{(alimentación al absorbedor)}$$

[4] R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6a. ed., McGraw-Hill, Nueva York. (*Nota*: estos datos no aparecen en la 7a. edición en inglés.)

Fracción de SO_2 absorbido

$$SO_2 \text{ absorbido} = \frac{89{,}600 \text{ lb}_m \text{ efluente líquido}}{\text{h}} \left| \frac{0.0196 \text{ lb}_m\ SO_2}{\text{lb}_m} \right.$$

$$= 1756 \ \frac{\text{lb}_m\ SO_2 \text{ absorbido}}{\text{h}}$$

$$SO_2 \text{ alimentado} = \frac{100 \text{ lb-mol}}{\text{h}} \left| \frac{0.45 \text{ lb-mol } SO_2}{\text{lb-mol}} \right| \frac{64 \ \text{lb}_m\ SO_2}{\text{lb-mol } SO_2} = 2880 \ \frac{\text{lb}_m\ SO_2 \text{ alimentado}}{\text{h}}$$

$$\frac{1756 \text{ lb}_m\ SO_2 \text{ absorbido/h}}{2880 \text{ lb}_m\ SO_2 \text{ alimentado/h}} = \boxed{0.610 \ \frac{\text{lb}_m\ SO_2 \text{ absorbido}}{\text{lb}_m\ SO_2 \text{ alimentado}}}$$

6.4b Ley de Raoult y ley de Henry

Si aplica la regla de las fases de Gibbs a un sistema gas-líquido de componentes múltiples en equilibrio, descubrirá que las composiciones de ambas fases a presión y temperatura dadas no son independientes. Una vez que se especifica la composición de una de las fases (en términos de fracciones molares y másicas, concentraciones o, para la fase de vapor, presiones parciales), la composición de la otra fase se fija y, en principio, puede determinarse a partir de las propiedades físicas de los componentes del sistema.

Las relaciones que rigen la distribución de una sustancia entre las fases gaseosa y líquida son el tema de la **termodinámica de equilibrio de fases** y, en su mayor parte, están más allá del alcance de este libro. Sin embargo, cubriremos varias relaciones aproximadas simples que proporcionan resultados bastante exactos en un amplio rango de condiciones. Tales relaciones forman la base de métodos más precisos que deben utilizarse cuando las condiciones del sistema lo requieren.

Suponga que A es una sustancia contenida en un sistema gas-líquido en equilibrio a temperatura T y presión P. Dos expresiones simples —la **ley de Raoult** y la **ley de Henry**— dan relaciones entre p_A, la presión parcial de A en la fase gaseosa, y x_A, la fracción molar de A en la fase líquida.

Ley de Raoult: $$p_A \equiv \boxed{y_A P = x_A\, p_A^*(T)} \qquad \textbf{(6.4-1)}$$

donde p_A^* es la presión de vapor del líquido puro A a la temperatura T y y_A es la fracción molar de A en la fase gaseosa.

La ley de Raoult es una aproximación, que en general es válida cuando x_A se acerca a 1 —es decir, cuando el líquido es casi A puro. También suele ser válida en todo el rango de composiciones para mezclas de sustancias similares, como hidrocarburos parafínicos de pesos moleculares semejantes.

Nota: cuando $x_A = 1$ —es decir, cuando el líquido es A puro— la ley de Raoult se reduce a la expresión $p_A = p_A^*(T)$ dada antes para sistemas que contienen sólo un componente condensable.

Ley de Henry: $$p_A \equiv \boxed{y_A P = x_A\, H_A(T)} \qquad \textbf{(6.4-2)}$$

donde $H_A(T)$ es la **constante de la ley de Henry** para A en un solvente específico.

La *ley de Henry por lo general es válida para soluciones donde x_A se acerca a 0 (soluciones diluidas de A), siempre y cuando A no se disocie, se ionice o reaccione en la fase líquida*. La ley se aplica con frecuencia a soluciones de gases no condensables. Los valores de las constantes de la ley de Henry (o cantidades muy relacionadas) se indican para varios gases en agua en las pp. 2-125 a 2-128 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) y en la p. 14-4 de dicho manual se dan referencias de otras fuentes de datos.

Se dice que un sistema gas-líquido en el cual la relación del equilibrio vapor-líquido para todas las especies volátiles sea la ley de Raoult o la de Henry, presenta **comportamiento de solución ideal**. Una solución líquida ideal es una mezcla de líquidos que presenta comportamiento de solución ideal en el equilibrio.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es la ley de Raoult y cuándo es más probable que sea válida?
2. ¿Qué es la ley de Henry y cuándo es más probable que sea válida?
3. ¿Qué es una solución ideal?
4. Un gas que contiene CO_2 está en equilibrio con agua líquida que contiene un poco de CO_2 a 30°C y 3 atm. Diga si aplicaría la ley de Raoult o la de Henry para estimar la relación entre (a) x_{CO_2} y p_{CO_2}, (b) x_{H_2O} y p_{H_2O}, donde x es la fracción molar del líquido y p la presión parcial del gas. En ambos casos, ¿qué buscaría y dónde? ¿Esperaría que este sistema presentara comportamiento de solución ideal?

EJEMPLO 6.4-2 ***Ley de Raoult y ley de Henry***

Use la ley de Raoult o la de Henry para resolver los siguientes problemas.

1. Un gas que contiene 1.00 mol% de etano está en contacto con agua a 20.0°C y 20.0 atm. Estime la fracción molar de etano disuelto.
2. Una mezcla líquida equimolar de benceno (B) y tolueno (T), está en equilibrio con su vapor a 30.0°C. Indique cuál es la presión del sistema y la composición del vapor.

SOLUCIÓN

1. Por lo general los hidrocarburos son casi insolubles en agua, de modo que es probable que la solución de etano esté muy diluida. Por tanto, aplicaremos la ley de Henry. La p. 2-126 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1), da la constante de la ley de Henry para el etano en agua a 20°C como 2.63×10^4 atm/fracción mol. Por la ecuación 6.4-2,

$$x_{C_2H_6} = \frac{y_{C_2H_6}P}{H_{C_2H_6}} = \frac{(0.0100)(20.0 \text{ atm})}{2.63\times10^4 \text{ atm/fracción mol}} = \boxed{7.60 \times 10^{-6} \ \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{mol}}}$$

2. Como el benceno y el tolueno son compuestos con estructuras semejantes, se puede aplicar la ley de Raoult. De la tabla B.4,

$$\log_{10} p_B^* = 6.906 - \frac{1211}{T + 220.8} \xrightarrow{T = 30°C} p_B^* = 119 \text{ mm Hg}$$

$$\log_{10} p_T^* = 6.9533 - \frac{1343.9}{T + 219.38} \xrightarrow{T = 30°C} p_T^* = 36.7 \text{ mm Hg}$$

Usando la ecuación 6.4-1,

$$p_B = x_B p_B^* = (0.500)(119 \text{ mm Hg}) = 59.5 \text{ mm Hg}$$
$$p_T = x_T p_T^* = (0.500)(36.7 \text{ mm Hg}) = 18.35 \text{ mm Hg}$$
$$P = p_B + p_T = \boxed{77.9 \text{ mm Hg}}$$
$$y_B = p_B/P = \boxed{0.764 \text{ mol de benceno/mol}}$$
$$y_T = p_T/P = \boxed{0.236 \text{ mol de tolueno/mol}}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Mencione todos los casos que se le ocurran en los que sería útil o necesario conocer la constante de la ley de Henry para un gas en un líquido. (*Ejemplo:* cuando desea calcular la presión necesaria para alcanzar un nivel específico de carbonatación en un refresco embotellado). Incluya en su lista varios ejemplos de importancia ecológica.

6.4c Cálculos del equilibrio vapor-líquido para soluciones ideales

Suponga que un recipiente cerrado que contiene un líquido se calienta poco a poco y que la presión en el recipiente se mantiene constante. Ya analizamos lo que ocurre en este tipo de situaciones si el líquido es una especie única: la temperatura aumenta hasta que se alcanza el punto de ebullición del líquido, a partir de entonces el líquido se vaporiza a temperatura constante. Una vez terminada la evaporación, la adición posterior de calor eleva la temperatura del vapor.

Considere ahora lo que ocurre si el líquido es una mezcla de varios componentes. A medida que se agrega calor, la temperatura del líquido aumenta hasta que alcanza una temperatura en la cual se forma la primera burbuja de vapor. Hasta este momento, el proceso es igual al del componente único. Sin embargo, si el líquido es una mezcla, el vapor generado casi siempre tendrá una composición diferente de la del líquido. *Conforme avanza la vaporización, la composición del líquido restante cambia en forma continua, y en consecuencia también varía su temperatura de vaporización.* Un fenómeno semejante ocurre cuando se somete una mezcla de vapores a un proceso de condensación a presión constante: a una temperatura dada se forma la primera gotita de líquido, y desde ese momento la composición del vapor y la temperatura de condensación cambian en forma continua.

Para diseñar o controlar un proceso de evaporación o condensación es necesario conocer las condiciones a las cuales se realiza la transición de líquido a vapor o de vapor a líquido. El diseño o control de otros procesos de separación, como destilación, absorción y agotamiento, también requiere información sobre las condiciones en las cuales ocurren las transiciones de fase y las composiciones de las fases resultantes. Esta sección describe los cálculos necesarios para un tipo relativamente simple de mezclas.

Cuando se calienta con lentitud un líquido a presión constante, la temperatura a la cual se forma la primera burbuja de vapor es la **temperatura del punto de burbuja** del líquido a la presión dada. Cuando se enfría despacio un gas (vapor) a presión constante, la temperatura a la cual se forma la primera gotita de líquido se llama **temperatura de punto de rocío** a la presión dada. El cálculo de las temperaturas del punto de burbuja y del punto de rocío puede ser una tarea compleja para una mezcla arbitraria de componentes. Sin embargo, si el líquido se comporta como **solución ideal** (cuando todos sus componentes obedecen la ley de Raoult o la de Henry), y la fase gaseosa también se puede considerar ideal, los cálculos son bastante directos.

Suponga que una solución de líquido ideal sigue la ley de Raoult y contiene las especies A, B, C,... con fracciones molares conocidas x_A, x_B, x_C,... Si la mezcla se calienta a una presión constante P hasta su temperatura de punto de burbuja (T_{peb}), la adición de un poco de calor conducirá a la formación de la fase de vapor. Como el vapor está en equilibrio con el líquido y ahora asumimos que el vapor es ideal (sigue la ecuación del estado de los gases ideales), las presiones parciales de los componentes están dadas por la ley de Raoult, ecuación 6.4-1.

$$p_i = x_i p_i^*(T_{peb}),\ i = \text{A, B,...} \tag{6.4-3}$$

donde p_i^* es la presión de vapor del componente i a la temperatura del punto de burbuja. Más aún, como se supuso que sólo A, B, C,... están presentes en el sistema, la suma de las presiones parciales debe ser la presión total del sistema P; entonces,

$$P = x_A p_A^*(T_{peb}) + x_B p_B^*(T_{peb}) + \cdots \tag{6.4-4}$$

La temperatura del punto de burbuja puede calcularse por el método de prueba y error como el valor de T_{peb} que satisface a esta ecuación; todo lo que se necesita es un conjunto de relaciones para $p_i^*(T)$, como la ecuación de Antoine o diagramas o tablas de presión de vapor. Una vez que se conoce T_{peb}, es fácil determinar la composición de la fase de vapor evaluando las presiones parciales de cada componente mediante la ecuación 6.4-3 y determinando cada fracción molar de la fase de vapor como $y_i = p_i/P$.

La presión a la cual se forma el primer vapor cuando se descomprime un líquido a temperatura constante es la **presión del punto de burbuja** del líquido a la temperatura dada. La ecuación 6.4-4 permite determinar dicha presión para una solución de líquido ideal a temperatura específica, y las fracciones molares en el vapor que se encuentra en equilibrio con el líquido puede determinarse entonces:

$$y_i = \frac{p_i}{P_{peb}} = \frac{x_i p_i^*(T)}{P_{peb}} \tag{6.4-5}$$

La temperatura del punto de rocío de un gas (vapor) puede encontrarse por un método similar al de la estimación de la temperatura del punto de burbuja. De nuevo, suponga que la fase gaseosa contiene los componentes condensables A, B, C,... y uno no condensable G a la presión fija P. Sea y_i la fracción molar del componente i en el gas. Si la mezcla de gases se enfría con lentitud hasta su punto de rocío, T_{pr}, se encontrará en equilibrio con el primer líquido que se forme. Suponiendo que se aplica la ley de Raoult, será posible calcular las fracciones molares en fase líquida como

$$x_i = \frac{y_i P}{p_i^*(T_{pr})}, \quad i = \text{A, B, C,}\ldots \quad \text{excluyendo G} \tag{6.4-6}$$

En el punto de rocío de la mezcla de fases, las fracciones molares de los componentes líquidos (los condensables) deben sumar 1:

$$x_A + x_B + x_C + \cdots = 1$$

$$\Downarrow \text{ Ecuación 6.4-6}$$

$$\frac{y_A P}{p_A^*(T_{pr})} + \frac{y_B P}{p_B^*(T_{pr})} + \cdots = 1 \tag{6.4-7}$$

El valor de T_{pr} puede encontrarse por prueba y error una vez que se sustituyen las expresiones para $p_i^*(T)$. La composición de la fase líquida puede entonces determinarse mediante la ecuación 6.4-6.

La **presión del punto de rocío**, que se relaciona con la condensación producida al aumentar la presión del sistema a temperatura constante, puede calcularse despejando P de la ecuación 6.4-7:

$$P_{pr} = \frac{1}{\dfrac{y_A}{p_A^*(T)} + \dfrac{y_B}{p_B^*(T)} + \dfrac{y_C}{p_C^*(T)} + \cdots} \tag{6.4-8}$$

Las fracciones molares de líquido pueden estimarse después mediante la ecuación 6.4-6, reemplazando T_{pr} por la temperatura del sistema, T.

EJEMPLO 6.4-3 ***Cálculo del punto de burbuja y el punto de rocío***

1. Calcule la temperatura y composición de un vapor que está en equilibrio con un líquido que contiene 40.0 mol% de benceno y 60.0 mol% de tolueno a 1 atm. Diga si la temperatura calculada es el punto de burbuja o el de rocío.
2. Calcule la temperatura y composición de un líquido en equilibrio con una mezcla gaseosa que contiene 10.0 mol% de benceno, 10.0 mol% de tolueno, y el balance de nitrógeno (el cual puede considerarse no condensable) a 1 atm. Diga si la temperatura calculada es el punto de burbuja o el de rocío.
3. Una mezcla gaseosa que consta de 15.0 mol% de benceno, 10.0 mol% de tolueno y 75.0 mol% de nitrógeno, se comprime en forma isotérmica a 80°C hasta que ocurre la condensación. ¿A qué presión se inicia la condensación? ¿Cuál será la composición del condensado inicial?

SOLUCIÓN Sean A = benceno y B = tolueno.

1. La ecuación 6.4-4 puede escribirse en la forma

$$f(T_{peb}) = 0.400\, p_A^*(T_{peb}) + 0.600\, p_B^*(T_{peb}) - 760 \text{ mm Hg} = 0$$

El procedimiento de solución es elegir una temperatura, evaluar p_A^* y p_B^* a esa temperatura por la ecuación de Antoine empleando las constantes de la tabla B.4, evaluar $f(T_{peb})$ mediante la ecuación anterior y repetir los cálculos hasta que se encuentre una temperatura para la cual $f(T_{peb})$ sea lo bastante cercana a 0.

Los métodos de prueba y error de este tipo son fáciles de hacer usando programas de hoja de cálculo. Introduzca un valor arbitrario de T_{peb} en una celda y la fórmula para $f(T_{peb})$ (incluyendo la ecuación de Antoine para cada presión de vapor) en una celda adyacente, luego, haga variar el valor de la primera celda hasta que el de la segunda se aproxime lo suficiente a cero. Si el programa de hoja de cálculo tiene la herramienta *goalseek*, los cálculos son aún más simples: basta con indicarle al programa que haga variar el valor de la primera celda hasta que el de la segunda se aproxime a cero. (Vea el Apéndice A.2c.)

En el Apéndice A.2 se discuten diversas técnicas numéricas para acelerar las búsquedas por prueba y error de esta clase. Las herramientas *goalseek* de la mayoría de los programas de hoja de cálculo utilizan uno de ellos, el método *regula-falsi*. Este procedimiento se usó para generar las temperaturas de prueba que se muestran aquí para la tercera prueba y las subsecuentes.

T(°C)	p_A^*(mm Hg)	p_B^*(mm Hg)	$f(T_{peb})$	T_{nuevo}(°C)
80	757.66	291.21	−282.21	
100	1350.49	556.32	113.99	94.25
94.25	1152.23	465.71	−19.68	95.09
95.09	1179.91	478.26	−1.08	95.14
95.14	1181.43	478.95	−0.06	95.14

Se considera que la solución es $\boxed{T_{peb} = 95.1°C}$. A esta temperatura, la ecuación 6.4-1 da

$$p_A = 0.400\ (1181\text{ mm Hg}) = 472\text{ mm Hg}$$

$$p_B = 0.600\ (479\text{ mm Hg}) = 287\text{ mm Hg}$$

$$\Downarrow$$

$$P = (472.5 + 287.5\ )\text{ mm Hg} = 760\text{ mm Hg}$$

Más aún, por la ecuación 6.4-5,

$$y_A = \frac{472.5}{760.0} = \boxed{0.622\text{ mol benceno / mol}}$$

$$y_B = 1 - y_A = \boxed{0.378\text{ mol tolueno/mol}}$$

Éste fue un cálculo de $\boxed{\text{punto de burbuja}}$, pues se conocía la composición del líquido.

2. La ecuación 6.4-7 puede escribirse como

$$f(T_{pr}) = \frac{(0.100)(760\text{ mm Hg})}{p_A^*(T_{pr})} + \frac{(0.100)(760\text{ mm Hg})}{p_B^*(T_{pr})} - 1.00 = 0$$

Un procedimiento de prueba y error semejante al del inciso (1) conduce al resultado $\boxed{T_{pr} = 52.4°C}$, temperatura a la cual $p_A^* = 297.4$ mm Hg y $p_B^* = 102.1$ mm Hg. Entonces, por la ecuación 6.4-6,

$$x_A = \frac{0.100(760\text{ mm Hg})}{p_A^*(52.4°C)} = \boxed{0.256\text{ mol benceno / mol}}$$

$$x_B = 1 - x_A = \boxed{0.744\text{ mol tolueno/mol}}$$

La composición del vapor estaba dada y la del líquido se calculó; por tanto, éste fue un cálculo del $\boxed{\text{punto de rocío.}}$

3. Las presiones de vapor de benceno y tolueno a 80°C se determinan mediante la ecuación de Antoine como 757.7 mm Hg y 291.2 mm Hg, respectivamente. Suponiendo que el nitrógeno sea insoluble en el condensado, la ecuación 6.4-8 da

$$P = \frac{1}{(0.150\ /\ 757.7\text{ mm Hg}) + (0.100\ /\ 291.2\text{ mm Hg})} = \boxed{1847\text{ mm Hg}}$$

$$x_A = \frac{y_A P}{p_A^*} = \frac{0.150(1847\text{ mm Hg})}{757.7\text{ mm Hg}} = \boxed{0.366\text{ mol de benceno / mol}}$$

$$x_B = 1 - x_A = \boxed{0.634\text{ mol de tolueno / mol}}$$

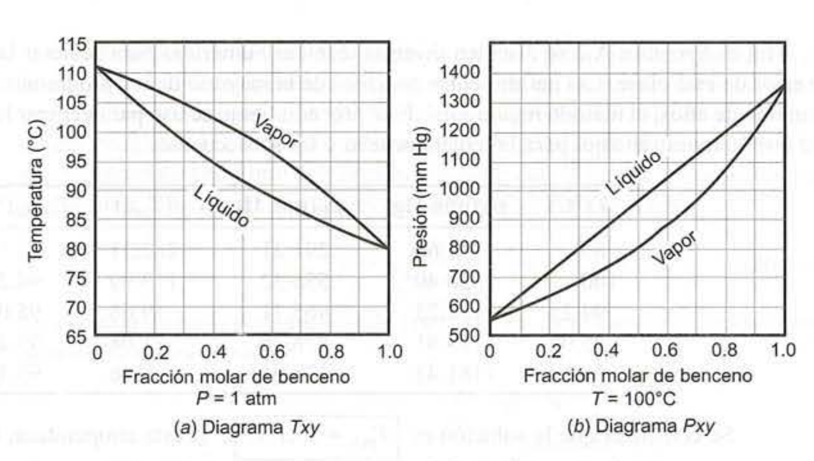


Figura 6.4-1 Diagramas *Txy* y *Pxy* para el sistema benceno-tolueno.

6.4d Representaciones gráficas del equilibrio vapor-líquido

Los cálculos del equilibrio vapor-líquido para sistemas binarios (de dos componentes), se simplifican en forma considerable al emplear un **diagrama *Txy*.** Suponga que se determina la temperatura de punto de burbuja T de una solución de dos componentes —A y B— a la presión fija P, y varios valores de x_A y la composición del vapor en equilibrio y_A se calculan para cada composición de líquido. El diagrama *Txy* es la gráfica de la temperatura en el equilibrio contra la fracción molar de uno de los componentes —por lo general el más volátil— dibujando curvas para la fase líquida (T contra x_A) y la de vapor (T contra y_A). La figura 6.4-1*a* muestra una gráfica de este tipo para el sistema benceno-tolueno a $P = 1$ atm. Como alternativa, puede graficar la presión en el equilibrio contra la fracción molar a una temperatura fija para generar un **diagrama *Pxy*** (figura 6.4-1*b*).

Una vez que tiene un diagrama *Txy* como el de la figura 6.4-1, los cálculos de los puntos de burbuja y de rocío resultan triviales. Para determinar la temperatura del punto de burbuja de una composición dada de líquido, vaya a la curva del líquido en el diagrama *Txy* y sobre la presión del sistema lea la temperatura deseada en la escala de las ordenadas. (Si no está seguro sobre cómo funciona este método, considere de nuevo la forma en que se generó la curva). Después puede moverse en dirección horizontal a la curva de vapor para determinar la composición de éste cuando está en equilibrio con el líquido dado a esa temperatura.

El punto de rocío de una mezcla de vapor de A y B a P puede determinarse mediante el diagrama *Txy* cuando las únicas especies en la fase gaseosa son A y B. Busque la fracción molar específica de A en la fase de vapor, lea la temperatura del punto de rocío a partir del valor correspondiente de la ordenada en la curva de vapor y desplácese en forma horizontal hasta la curva del líquido descendiendo para leer la composición de éste cuando está en equilibrio con el vapor. No obstante, si hay una especie no condensable en fase gaseosa, debe usar la ecuación 6.4-6 para encontrar el punto de rocío, como en el ejemplo anterior.

Lo que ocurre si la mezcla líquida se vaporiza de manera continua, se ve con facilidad en el diagrama *Txy*. Considere de nuevo el sistema benceno-tolueno y suponga que se agrega calor a una mezcla líquida de 55 mol% de benceno y 45 mol% de tolueno a una presión fija de 1 atm. Como se ve en la figura 6.4-1a, la mezcla comenzará a hervir a 90°C, y el vapor generado contendrá 77% de benceno. Sin embargo, una vez que se vaporiza una pequeña cantidad de líquido, el resto ya no contiene 55% de benceno sino menos, pues el vapor producido es rico en este componente. En consecuencia, la temperatura del sistema aumentará de manera uniforme entre más líquido se vaporiza y la composición de ambas fases cambia de manera continua durante el proceso.

EJEMPLO 6.4-4 ***Cálculo de los puntos de burbuja y de rocío usando diagramas Txy***

1. Usando un diagrama *Txy*, estime la temperatura del punto de burbuja y la composición del vapor en el equilibrio asociada con una mezcla líquida de 40 mol% de benceno-60 mol% de tolueno a 1 atm. Si la mezcla se vaporiza de manera uniforme hasta que el líquido restante contenga 25% de benceno, ¿cuál es la temperatura final?

2. Empleando el diagrama *Txy*, estime la temperatura de punto de rocío y la composición del líquido en el equilibrio asociada con una mezcla de vapor de benceno y tolueno que contiene 40 mol% de benceno a 1 atm. Si la condensación procede hasta que el vapor restante contiene 60% de benceno, ¿cuál es la temperatura final?

SOLUCIÓN

1. De la figura 6.4-1*a*, para $x_B = 0.40$, $\boxed{T_{peb} \approx 95°C}$ *y* $\boxed{y_B \approx 0.62}$. (Esto concuerda con la solución obtenida con el procedimiento más prolongado del ejemplo anterior.) Cuando $x_B = 0.25$, $\boxed{T_{peb} \approx 100°C}$. En consecuencia, la temperatura se eleva en 5°C al avanzar la vaporización.
2. De la figura 6.4-1*a*, para $y_B = 0.40$, $\boxed{T_{peb} \approx 102°C}$ y $\boxed{x_B \approx 0.20}$.Cuando $y_B = 0.60$, $\boxed{T_{peb} \approx 96°C}$.

Nota: la precisión asociada con los cálculos gráficos es menor que la de los cálculos numéricos, como lo refleja este ejemplo por el uso del ≈. Sin embargo, la simplicidad y claridad al seguir el curso del proceso hacen que los cálculos gráficos resulten muy útiles.

El término "ebullición" se usa a veces de manera incorrecta para describir cualquier proceso que incluya la transición de líquido a vapor. De hecho, la ebullición se refiere a un tipo específico de proceso de vaporización en el cual se forman burbujas de vapor en una superficie caliente, y escapan del líquido; *no* se refiere a la evaporación molecular de líquido en una interfase gas-líquido, la cual puede ocurrir a temperaturas por debajo del punto de ebullición. (Recuerde sus experiencias al dejar abierto un recipiente con líquido y encontrar más tarde que éste se evaporó en parte o por completo.)

Al analizar los sistemas de un componente, consideramos el caso de un líquido que se calienta en un recipiente expuesto a la atmósfera y observamos que éste hierve a una temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a la presión total de la atmósfera sobre él. Un fenómeno semejante ocurre en las mezclas de líquidos. Si se calienta despacio una mezcla en un recipiente abierto, se forman burbujas de vapor en la superficie caliente y emergen hacia la fase gaseosa cuando la presión de vapor de líquido iguala la presión sobre el líquido.[5] La reflexión lo convencerá de que la temperatura a la cual ocurre esto corresponde al punto de burbuja del líquido a esta presión. En consecuencia, para una solución líquida ideal, el punto de ebullición puede determinarse de *manera aproximada* a partir de la ecuación 6.4-9.

$$x_A p_A^*(T_{peb}) + x_B p_B^*(T_{peb}) + \cdots = P \qquad \textbf{(6.4-9)}$$

EJEMPLO 6.4-5 ***Punto de ebullición de una mezcla***

Se destilará una mezcla que contiene 70 mol% de benceno y 30 mol% de tolueno en una columna por lotes. El procedimiento para el arranque de la columna requiere que se cargue el rehervidor de la base de la columna y se incremente el calor poco a poco, hasta que comience la ebullición. Estime la temperatura a la cual principia la ebullición y la composición inicial del vapor generado, suponiendo que la presión del sistema es 760 mm Hg.

SOLUCIÓN A partir del diagrama *Txy* vemos que la mezcla alcanzará la ebullición cerca de los $\boxed{87°C}$. La composición inicial aproximada del vapor es $\boxed{\text{88 mol\% de benceno y 12 mol\% de tolueno}}$.

Concluimos esta discusión con un recordatorio final. Los cálculos de equilibrio vapor-líquido que mostramos en la sección 6.4c se basan en la suposición de que la solución es ideal y del uso correspondiente de la ley de Raoult. Muchos sistemas de importancia comercial incluyen soluciones no ideales, o sistemas de líquidos inmiscibles, o miscibles en parte, para los cuales la ley de Raoult es inaplicable y el diagrama *Txy* no se parece en nada al que mostramos para el benceno y el tolueno.

---

[5]Ésta es sólo una aproximación, aunque por lo general es buena. De hecho, la presión de vapor debe ser un poco mayor que la presión en fase gaseosa para vencer los efectos de tensión superficial del líquido y la cabeza hidrostática de éste en la superficie calentada.

Los cálculos para sistemas de este tipo se consideran en libros sobre termodinámica de equilibrio de fases.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál es el punto de burbuja de una mezcla líquida a una presión dada? ¿Cuál es el punto de rocío de una mezcla de vapor a una presión dada?
2. ¿A qué temperatura comenzará a hervir una mezcla líquida equimolar de benceno y tolueno a 1 atm? ¿Cuál es la fracción molar de benceno en la primera burbuja?
3. ¿A qué temperatura se comenzará a condensar una mezcla equimolar de vapor de benceno y tolueno a 1 atm? ¿Cuál es la fracción molar de benceno en la primera gota? ¿Qué ocurre con la temperatura del sistema al proceder la condensación?
4. ¿Esperaría que la temperatura del punto de burbuja de una mezcla de líquidos aumentara, disminuyera o permaneciera igual al incrementar la presión? ¿Qué hay sobre la temperatura del punto de rocío de una mezcla de vapor?
5. Cuando se lleva un líquido a su punto de ebullición, la presión bajo la superficie del líquido, donde se forman las burbujas, difiere de la presión de la fase gaseosa (¿Por que?), de modo que la ebullición no se realiza a la temperatura exacta calculada. Explique esto. Si se calienta la parte inferior de una cubeta de agua cierto día en que la presión atmosférica es 1 atm y la altura de agua es 5 ft, ¿cómo calcularía la temperatura de ebullición?
6. ¿Por qué implica un cálculo de prueba y error la determinación de T_{peb} de la ecuación 6.4-4 o de T_{pr} de la ecuación 6.4-8?

6.5 SOLUCIONES DE SÓLIDOS EN LÍQUIDOS

6.5a Solubilidad y saturación

La **solubilidad** de un sólido en un líquido es la cantidad máxima de esa sustancia que se puede disolver en una cantidad específica de líquido en el equilibrio. Esta propiedad física varía en forma considerable de un par de soluto-solvente a otro: por ejemplo, 100 g de agua a 20°C pueden disolver 222 g de $AgNO_3$, 0.003 g de $AgCO_3$ y 0.00002 g de AgBr. El límite también puede depender de manera importante de la temperatura: la solubilidad del $AgNO_3$ en 100 g de agua aumenta de 222 g a 20°C a 952 g a 100°C. En las pp. 2-7 a 2-47 y 2-121 a 2-124 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) se indican las solubilidades de muchas sustancias en agua, alcohol etílico y éter dietílico a las temperaturas que se especifican.

Se dice que una solución que contiene la cantidad máxima posible de una especie disuelta en el *equilibrio* se encuentra **saturada** con dicha especie. *Una solución en equilibrio con soluto sólido debe estar saturada con este último; si no lo estuviera, se disolvería más soluto.*

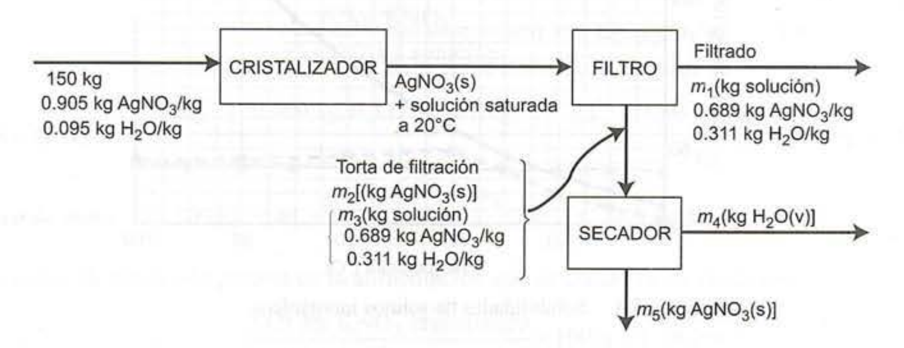
Cuando se enfría una solución saturada, la solubilidad del soluto por lo general disminuye; para que la solución enfriada regrese al equilibrio, parte del soluto debe salir de ella en forma de cristales sólidos. No obstante, la velocidad de cristalización puede ser lenta, de modo que puede existir una condición meta-estable en la cual la concentración del soluto es mayor que el valor en el equilibrio a la temperatura de la solución. Bajo tales condiciones, se dice que la solución está **sobresaturada** y la diferencia entre la concentración real y la del equilibrio se denomina **sobresaturación**. En este libro, todos los problemas que incluyen separaciones sólido-líquido suponen el equilibrio entre las fases sólida y líquida, de modo que no es necesario considerar la sobresaturación.

EJEMPLO 6.5-1 *Cristalización y filtración*

Ciento cincuenta kilogramos de solución acuosa saturada de $AgNO_3$ a 100°C se enfrían hasta 20°C, formando así cristales de $AgNO_3$, los cuales se filtran de la solución restante. La torta de filtración húmeda que contiene 80% de cristales sólidos y 20% de solución saturada por masa, pasa a un secador, donde se vaporiza el agua restante. Calcule la fracción de $AgNO_3$ en la corriente de alimentación que se recupera al final en forma de cristales secos y la cantidad de agua que debe eliminarse en la etapa de secado.

SOLUCIÓN ***Base: 150 kg de alimentación***

El filtrado y el líquido retenidos en la torta de filtración están en equilibrio con cristales sólidos de $AgNO_3$ y, por tanto, deben estar saturados con $AgNO_3$ a 20°C. Las composiciones de las soluciones saturadas de nitrato de plata a 100°C y 20°C se dan al comienzo de esta sección y se utilizan en el diagrama de flujo



Solubilidades

$$100°\text{C}: \frac{952\,\text{g AgNO}_3}{100\,\text{g H}_2\text{O}} \Rightarrow \frac{952\,\text{g AgNO}_3}{(100+952)\,\text{g}} = 0.905\,\text{g AgNO}_3/\text{g}$$

$$\Downarrow$$

$$0.095\ \text{g H}_2\text{O/g}$$

$$20°\text{C}: \frac{222\,\text{g AgNO}_3}{100\,\text{g H}_2\text{O}} \Rightarrow \frac{222\,\text{g AgNO}_3}{(100+222)\,\text{g}} = 0.689\,\text{g AgNO}_3/\text{g}$$

$$\Downarrow$$

$$0.311\ \text{g H}_2\text{O/g}$$

Composición de la torta de filtración $m_2 = 0.8(m_2 + m_3) \implies m_2 = 4m_3$

Balance de H_2O en torno al cristalizador y el filtro $(0.095 \times 150)\ \text{kg H}_2\text{O} = 0.311m_1 + 0.311m_3$

Balance de masa en torno al cristalizador y el filtro $150\ \text{kg} = m_1 + m_2 + m_3$

La solución simultánea de estas tres ecuaciones nos da:

$$m_1 = 20\ \text{kg}$$
$$m_2 = 104\ \text{kg}$$
$$m_3 = 26\ \text{kg}$$

Balance general de $AgNO_3$ $(0.905 \times 150)\ \text{kg AgNO}_3 = 0.689m_1 + m_5$

$$\Downarrow m_1 = 20\ \text{kg}$$

$$m_5 = 122\ \text{kg AgNO}_3\ \text{cristales recuperados}$$

Porcentaje de recuperación $$\frac{122\,\text{kg AgNO}_3\ \text{recuperado}}{(0.905\times 150)\,\text{kg AgNO}_3\ \text{alimentado}} \times 100\% = \boxed{89.9\%}$$

Balance general de masa $150\ \text{kg} = m_1 + m_4 + m_5$

$$\Downarrow m_1 = 20\ \text{kg},\ m_5 = 122\ \text{kg}$$

$$m_4 = \boxed{8\ \text{kg H}_2\text{O se retiran del secador}}$$

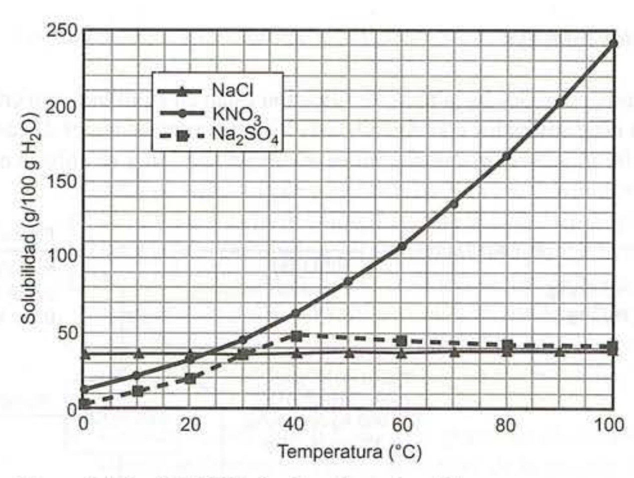


Figura 6.5-1 Solubilidades de solutos inorgánicos.

6.5b Solubilidades de sólidos y sales hidratadas

La regla de las fases de Gibbs indica que al especificar temperatura y presión para un sistema de dos componentes en el equilibrio que contiene un soluto sólido y una solución líquida, se fijan los valores de todas las demás variables intensivas. (Verifique esto.) Además, debido a que las propiedades de líquidos y sólidos se ven muy poco afectadas por la presión, quizá sea posible aplicar una sola gráfica de solubilidad (una variable intensiva) contra temperatura en un amplio rango de presiones.

Las gráficas de solubilidad de la figura 6.5-1 ilustran cómo puede variar el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de un sistema a otro. Al aumentar la temperatura de 0°C a los 100°C la solubilidad del NaCl casi no cambia, pero la solubilidad del KNO_3 aumenta en un factor mayor de 10. Para el Na_2SO_4, la solubilidad aumenta hasta casi los 40°C y después disminuye.

EJEMPLO 6.5-2 ***Balance de materia en un cristalizador***

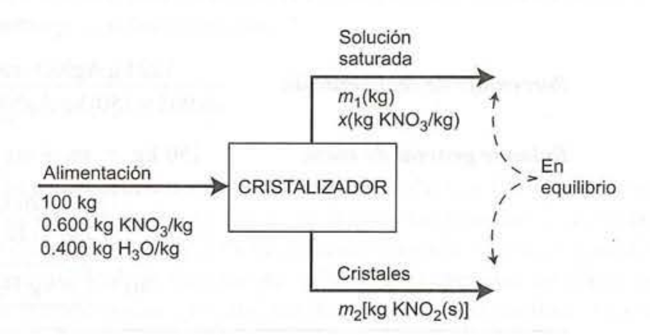
Una solución acuosa de nitrato de potasio que contiene 60.0% por peso de KNO_3 a 80°C se alimenta a un cristalizador de enfriamiento, donde la temperatura se reduce a 40°C. Determine la temperatura a la cual la solución alcanza la saturación y el porcentaje de nitrato de potasio de la alimentación que forma cristales.

SOLUCIÓN La concentración de la alimentación debe convertirse en la relación soluto/solvente para usar la figura 6.5-1. Como 100.0 g de la solución contienen 60.0 g de KNO_3 y 40.0 g de H_2O, la proporción deseada es:

$$\frac{60.0\,\mathrm{g\,KNO_3}}{40.0\,\mathrm{g\,H_2O}} = 1.50\,\frac{\mathrm{g\,KNO_3}}{\mathrm{g\,H_2O}} = \frac{150\,\mathrm{g\,KNO_3}}{100\,\mathrm{g\,H_2O}}$$

En la figura 6.5-1, se ve que la temperatura de saturación de esta solución es $\boxed{74°C}$.

Éste es el diagrama de flujo del proceso, asumiendo una base de 100 kg de alimentación.



Hay tres incógnitas en el diagrama (m_1, x, m_2). Supondremos que la solución que sale del cristalizador está saturada a 40°C. De acuerdo con esto, es posible determinar el valor de x a partir de la solubilidad conocida del KNO_3 a esa temperatura, y las dos variables restantes pueden determinarse a partir de los balances de materia. En la figura 6.5-1 se ve que la solubilidad a 40°C es cercana a 63 kg de KNO_3/100 kg de H_2O. El cálculo es el siguiente:

$$x = \frac{63\,\text{kg KNO}_3}{(63+100)\,\text{kg solución}} = 0.386\ \text{kg KNO}_3/\text{kg}$$

Balance de H_2O

$$\frac{100\ \text{kg}}{} \left| \frac{0.400\ \text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg}} \right. = \frac{m_1(\text{kg})}{} \left| \frac{(1-0.386)\ \text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg}} \right. \Longrightarrow m_1 = 65.1\ \text{kg}$$

Balance de masa

$$100\ \text{kg} = m_1 + m_2 \xrightarrow{m_1 = 65.1\ \text{kg}} m_2 = 34.9\ \text{kg KNO}_3(\text{s})$$

El porcentaje de nitrato de potasio en la alimentación que se cristaliza es, entonces,

$$\frac{34.9\ \text{kg KNO}_3\ \text{cristalizado}}{60.0\ \text{kg KNO}_3\ \text{alimentado}} \times 100\% = \boxed{58.2\%}$$

Los cristales sólidos que se formaron en el ejemplo anterior eran de nitrato de potasio *anhidro* (libre de agua). Cuando se cristalizan algunos solutos a partir de soluciones acuosas, los cristales son **sales hidratadas**, las cuales contienen moléculas de agua enlazadas a las del soluto (**agua de hidratación**). El número de moléculas de agua asociadas con cada molécula del soluto puede variar con la temperatura de cristalización.

Por ejemplo, cuando el sulfato de sodio cristaliza a partir de una solución acuosa por debajo de 40°C, los cristales que se forman son de Na_2SO_4 anhidro, pero por arriba de 40°C, cada molécula de Na_2SO_4 que cristaliza tiene 10 moléculas asociadas. La sal hidratada, $Na_2SO_4\cdot 10H_2O(s)$, se llama *sulfato de sodio decahidratado*. El cambio de la forma anhidra a la forma hidratada del sólido a 40°C, da lugar a la discontinuidad en la gráfica de la figura 6.5-1. Otro soluto que forma sales hidratadas es el sulfato de magnesio, el cual puede existir en cinco formas diferentes en diversos rangos de temperatura. (Vea la tabla 6.5-1.)

Tabla 6.5-1 Sales de $MgSO_4$ hidratado

Forma	Nombre	% por peso de $MgSO_4$	Condiciones
$MgSO_4$	Sulfato de magnesio anhidro	100.0	> 100°C
$MgSO_4\cdot H_2O$	Sulfato de magnesio monohidratado	87.0	67 a 100°C
$MgSO_4\cdot 6H_2O$	Sulfato de magnesio hexahidratado	52.7	48 a 67°C
$MgSO_4\cdot 7H_2O$	Sulfato de magnesio heptahidratado	48.8	2 a 48°C
$MgSO_4\cdot 12H_2O$	Sulfato de magnesio dodecahidratado	35.8	−4 a 2°C

EJEMPLO 6.5-3 ***Producción de una sal hidratada***

Una solución acuosa de sulfato de magnesio a 104°C que contiene 30.1% por peso de $MgSO_4$ se alimenta a un cristalizador de enfriamiento que funciona a 10°C. La corriente que sale del cristalizador es un lodo de partículas de sulfato de magnesio heptahidratado sólido [$MgSO_4\cdot 7H_2O(s)$], suspendido en una solución líquida. Los datos tabulados de solubilidad para el sulfato de magnesio [P. 18-35 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1)], muestran que una solución saturada a 10°C contiene 23.2% por peso de $MgSO_4$. Determine la velocidad a la cual se debe alimentar solución al cristalizador para producir 1 tonelada métrica (1 Tm, 1000 kg) de sulfato de magnesio heptahidratado por hora.

SOLUCIÓN ***Base: 1 Tm de $MgSO_4\cdot 7H_2O(s)$ producido/hora***

Suponemos que la solución que sale del cristalizador está en equilibrio con los cristales sólidos y, por tanto, está saturada con $MgSO_4$. El diagrama de flujo del cristalizador es el siguiente:

$\dot{m}_1$(Tm/h)
0.301 Tm $MgSO_4$/Tm
0.699 Tm H_2O/Tm
104°C
→ CRISTALIZADOR →
1 Tm $MgSO_2 \cdot 7H_2O$(s)/h
$\dot{m}_2$(Tm solución/h)
0.232 Tm $MgSO_4$/Tm
0.768 Tm H_2O/Tm
10°C

Hay dos incógnitas en el diagrama ($\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$) y dos especies moleculares independientes ($MgSO_4$ y H_2O) para las cuales pueden escribirse balances, de modo que el problema sí tiene solución. Los pesos atómicos que se encuentran en la cara interna de la cubierta trasera del libro se pueden emplear para demostrar que el peso molecular del sulfato de magnesio anhidro es 120.4 y el de la sal heptahidratada es 246.4. A continuación presentamos los balances.

Balance total de masa $\quad \dot{m}_1 = 1\ \text{Tm/h} + \dot{m}_2$

Balance de $MgSO_4$

$$0.301\dot{m}_1\left(\frac{\text{Tm MgSO}_4}{\text{h}}\right) = \frac{1\ \text{Tm MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{h}}\left|\frac{120.4\ \text{Tm MgSO}_4}{246.4\ \text{Tm MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}}\right. + \frac{\dot{m}_2(\text{Tm solución/h})}{}\left|\frac{0.232\ \text{Tm MgSO}_4}{\text{Tm de solución}}\right.$$

Resolviendo ambas ecuaciones al mismo tiempo, obtenemos $\boxed{\dot{m}_1 = 3.71\ \text{Tm/h}}$ y $\dot{m}_2 = 2.71$ Tm/h.

AUTOEVALUACIÓN

1. Se agregan con lentitud cristales sólidos de cloruro de sodio a 1000 kg de agua a 60°C. Después de cada pequeña adición, la mezcla se agita hasta que la sal se disuelve y luego se agrega más sal. ¿Cuánta sal se podrá disolver si se mantiene la temperatura a 60°C? ¿Qué ocurre si se agrega una cantidad mayor de sal? (Consulte la figura 6.5-1.)
2. Una solución acuosa contiene 50.0% por peso de KNO_3 a 80°C. ¿A qué temperatura deberá enfriarse esta solución para que se comiencen a formar cristales sólidos? ¿Qué sucede si la solución se enfría a temperaturas cada vez más bajas?
3. ¿Qué significan los términos *sal hidratada*, *agua de hidratación* y *sal anhidra*? ¿Cómo se llamaría el $MgSO_4 \cdot 4H_2O$(s) si esta especie se encontrara en la naturaleza? (*Sugerencia:* piense en el CCl_4.)
4. Dado que el peso molecular del $MgSO_4$ es 120.4, ¿cuál es la fracción másica de $MgSO_4$ en el sulfato de magnesio monohidratado?
5. ¿Por qué hay una discontinuidad en la pendiente a 40°C de la curva de solubilidad del Na_2SO_4 en la figura 6.5-1?

6.5c Propiedades coligativas de una solución

Las propiedades físicas de una solución por lo general difieren de las propiedades físicas del solvente puro. En ciertas condiciones, los cambios en los valores de diversas propiedades —como presión de vapor y puntos de ebullición y de congelación— sólo dependen de la concentración de soluto en la solución y no de la clase de soluto o de solvente. Esta clase de propiedades se denominan **propiedades coligativas de la solución**. (No nos ocuparemos de una cuarta propiedad coligativa —la presión osmótica— en este libro.)

Es importante comprender las propiedades coligativas para determinar las propiedades de operación de ciertos procesos. Por ejemplo, se puede diseñar un proceso para recuperar agua pura por evaporación o congelación del agua de mar. En el primer caso, el agua pura se recupera por condensación del vapor en un evaporador, mientras que en el segundo se recupera separando y fundiendo hielo en un congelador. Es obvio que un ingeniero que piensa diseñar u operar un evaporador o un cristalizador de hielo debe conocer la temperatura a la cual se realiza la transición de fase —el punto de ebullición en el primer caso y el de congelación en el segundo—. Además, con frecuencia se utilizan los valores medidos de las propiedades coligativas de una solución para deducir las propiedades del solvente o del soluto; un caso es el peso molecular, el cual no puede determinarse con facilidad por métodos más directos.

Esta sección presenta una introducción a las propiedades coligativas, considerando sólo el caso simple de una solución en la cual el soluto no es volátil (es decir, tiene una presión de vapor insignificante a la temperatura de la solución) y el soluto disuelto no se disocia (lo cual descarta a los ácidos, bases y sales que se ionizan) ni reacciona con el solvente. La mayoría de los libros de fisicoquímica incluyen discusiones sobre sistemas más complejos.

Consideremos una solución en la cual la fracción molar de soluto es x y la presión de vapor del solvente puro a la temperatura de la solución es p_s^*. Aplicando la ley de Raoult (ecuación 6.4-1) a la solución, se obtiene, para la presión parcial del solvente,

$$ps(T) = (1 - x)p_s^*(T) \tag{6.5-1}$$

Si el líquido es solvente puro ($x = 0$), está ecuación predice que la presión parcial de vapor del solvente es igual a su presión de vapor, como era de esperarse. Dado que el soluto no es volátil, el solvente es el único componente de la solución líquida que también está en el vapor. La presión que ejerce este vapor se denomina presión de vapor *efectiva* del solvente:

$$(p_s^*)_e = p_s = (1 - x)p_s^* \tag{6.5-2}$$

Como x —y por tanto $(1 - x)$—, es menor de uno, el efecto del soluto es abatir la presión de vapor efectiva del solvente. El **abatimiento de la presión de vapor**, definido como la diferencia entre la presión de vapor del componente puro y la presión de vapor efectiva del solvente, es

$$\Delta p_s^* = p_s^* - (p_s^*)_e = xp_s^* \tag{6.5-3}$$

La simplicidad y generalidad de la ecuación 6.5-3 son sorprendentes. Según esta ecuación, si una solución contiene 20 mol% de soluto, entonces la presión parcial del solvente es 80% de la presión de vapor del solvente puro a la temperatura del sistema, sin importar la temperatura, presión *ni la clase del soluto y el solvente*. (En consecuencia, la caída de la presión de vapor es una propiedad coligativa por definición.) Las únicas estipulacione son que la ley de Raoult se aplique y el soluto no sea volátil ni reactivo ni se disocie.

El abatimiento de la presión de vapor del solvente tiene dos consecuencias importantes. *El solvente en una solución, a una presión dada, hierve a mayor temperatura y se congela a menor temperatura que el solvente puro a la misma presión.* La validez de estas afirmaciones se puede confirmar observando la figura 6.5-2, el diagrama de fases para un sistema arbitrario soluto-solvente. Esta figura muestra las curvas de equilibrio vapor-líquido y sólido-líquido para un solvente puro (curva de línea continua) y para una solución con concentración fija de soluto (curva punteada). Las curvas de equilibrio vapor-líquido y sólido-líquido de la solución se encuentran debajo de las del solvente, lo cual refleja el hecho de que la presión de vapor efectiva a una temperatura dada y el punto de congelación a una presión dada son menores para la solución que para el solvente puro. Entre mayor es la concentración de soluto, más grande es la separación entre las curvas del solvente puro y la solución.

El efecto del soluto sobre el punto de ebullición de la solución es fácil de observar en el diagrama. Recordemos que el punto de ebullición de un líquido a una presión dada es la intersección de la línea horizontal a esa presión con la curva del equilibrio vapor-líquido. A la presión P_0, el solvente puro alcanza la ebullición a la temperatura T_{b0}, mientras que la solución hierve a una temperatura más alta, T_{bs}.

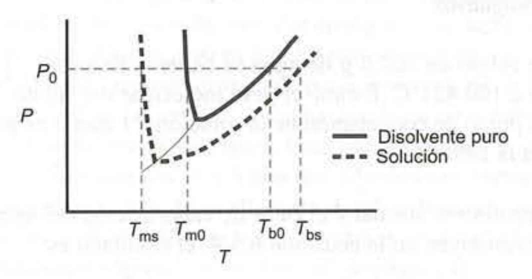


Figura 6.5-2 Curvas de equilibrio de fases para el solvente puro y la solución.

El cambio del punto de congelación del solvente es un poco menos evidente. Primero, considere el punto triple —la intersección de las curvas de equilibrio sólido-vapor y líquido-vapor—. La figura 6.5-2 muestra con claridad que el efecto del abatimiento de la presión de vapor es reducir el punto triple de la solución en relación con el solvente puro. Si además la curva de equilibrio sólido-líquido para la solución (como la del solvente puro) es casi vertical, entonces el punto de congelación a una presión arbitraria P_0 también desciende en el diagrama, desde T_{m0} para el solvente puro hasta T_{ms} para la solución.

Como sabemos que la presión de vapor de la solución varía con la concentración (la ecuación 6.5-2 da la relación) y la temperatura (por la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación 6.1-3), podemos determinar las relaciones entre la concentración y ambos: la elevación del punto de ebullición y la depresión del punto de congelación. Estas relaciones presentan una especial simplicidad para soluciones diluidas ($x \rightarrow 0$, donde x es la fracción molar de soluto).

$$\Delta T_b = T_{bs} - T_{b0} = \frac{RT_{b0}^2}{\Delta \hat{H}_v} x \quad (6.5\text{-}4)$$

$$\Delta T_m = T_{m0} - T_{ms} = \frac{RT_{m0}^2}{\Delta \hat{H}_m} x \quad (6.5\text{-}5)$$

En estas ecuaciones, $\Delta \hat{H}_v$ se refiere al calor de vaporización del solvente puro en su punto de ebullición, T_{b0}, y $\Delta \hat{H}_m$ denota el calor de fusión del solvente puro en su punto de fusión, T_{m0}. Estas propiedades del solvente pueden consultarse en tablas de datos, como la tabla B.1 de este libro. Su importancia física se discute en el capítulo 8. La derivación de la ecuación 6.5-4 se trata en el problema 6.87, al final de este capítulo.

Como los coeficientes de x en estas dos ecuaciones son constantes, se deduce que para soluciones diluidas de solutos no volátiles, no reactivos y que no se disocian, la elevación del punto de ebullición y el abatimiento del punto de congelación varían en forma lineal con la fracción molar de soluto.

El siguiente ejemplo muestra las aplicaciones de las ecuaciones 6.5-2 a 6.5-5 para determinar la presión de vapor y las temperaturas de transición de fase para una solución de concentración conocida y para calcular la composición de la solución y el peso molecular de soluto a partir de una propiedad coligativa medida.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es una propiedad coligativa de una solución? Mencione tres.
2. La presión de vapor de un solvente a 120°C es 1000 mm Hg. Una solución contiene 15 mol% de un soluto en este solvente a 120°C. Si sigue el comportamiento descrito en esta sección, ¿cuál es la presión de vapor efectiva del solvente? ¿Qué condiciones deben cumplirse para que su respuesta sea válida?
3. La solución descrita en la pregunta 2 se calienta a una temperatura en la cual ocurre la ebullición a una presión total de 1000 mm Hg. Diga si la temperatura de ebullición es mayor, menor o igual a 120°C. ¿Cuál es la presión de vapor del solvente puro en el punto de ebullición de la solución?
4. ¿Por qué se esparce sal sobre carreteras y banquetas en los días nevados?
5. ¿Por qué es útil agregar anticongelante (el cual puede considerarse como un soluto no volátil), al radiador del automóvil, tanto en el frío invernal como en el calor del verano?

EJEMPLO 6.5-4 ***Cálculo de las propiedades coligativas***

Una solución de 5.000 g de soluto en 100.0 g de agua se calienta despacio a presión constante de 1.00 atm y se observa que hierve a 100.421°C. Estime el peso molecular del soluto, la presión de vapor efectiva del solvente a 25°C y el punto de congelación de la solución a 1 atm. Las propiedades necesarias del agua se pueden encontrar en la tabla B.1.

SOLUCIÓN Si los valores del punto de ebullición normal y el calor de vaporización del agua pura (de la tabla B.1) y la constante de los gases se sustituyen en la ecuación 6.5-4, el resultado es

$$\Delta T_b(\text{K}) = \frac{[8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}](3.73.16 \text{ K})^2 x}{40{,}656 \text{ J/mol}} = 28.5x$$

A partir de la elevación medida del punto de ebullición $\Delta T_b = 0.421$ K se deduce que la fracción molar del soluto en la solución es $x = 0.421/28.5 = 0.0148$. Pero como se sabe que la solución contiene ($5.000/M_s$) mol de soluto, donde M_s es el peso molecular de soluto y 100.0 g/18.016 g/mol = 5.551 mol de agua, se puede escribir

$$0.0148 = (5.000 \text{ g}/M_s)/(5.000 \text{ g}/M_s + 5.551 \text{ mol})$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{M_s = 60.1 \text{ g/mol}}$$

Por la ecuación 6.5-2, es posible determinar la presión de vapor efectiva del solvente a 25°C a partir de la presión de vapor del agua pura a esta temperatura (que aparece en la tabla B.3) como

$$(p_s^*)_c = (1.000 - 0.0148)(23.756 \text{ mm Hg}) = \boxed{23.40 \text{ mm Hg}}$$

Por último, sustituyendo los valores del punto de fusión y el calor de fusión del agua (de la tabla B.1) y la constante de los gases en la ecuación 6.5-5, se obtiene

$$\Delta T_m = \frac{[8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})](273.16\text{K})^2(0.0148)}{(6009.5 \text{ J}/\text{mol})} = 1.53\text{K} = 1.53°\text{C}$$

$$\Downarrow$$

$$T_{ms} = (0.000 - 1.53)°\text{C} = \boxed{-1.53°\text{C}}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Una solución contiene una cantidad desconocida de sal de mesa disuelta en agua. Mencione todas las maneras que se le ocurran para medir o estimar la concentración de sal en la solución, sin salir de la cocina de su casa. Los únicos instrumentos que puede llevar a su casa son un termómetro que cubre el rango −10°C a 120°C y una pequeña balanza de laboratorio. (*Ejemplo:* prepare diversas soluciones con concentraciones conocidas de sal y compare su sabor con el de la solución desconocida.)

6.6 EQUILIBRIO ENTRE DOS FASES LÍQUIDAS

6.6a Miscibilidad y coeficientes de distribución

Al mezclar agua con metil isobutil cetona (MIBK) a 25°C, se forma una sola fase si la mezcla contiene más de 98% de agua o 97.7% de MIBK por masa; de otra forma, la mezcla se separa en dos fases líquidas, una de las cuales contiene 98% de H_2O y 2% de MIBK y la otra 97.7% de MIBK y 2.3% de H_2O. El agua y la MIBK son ejemplos de **líquidos parcialmente miscibles**; serían **inmiscibles** si una de las fases contuviera una cantidad insignificante de agua y la otra una cantidad despreciable de MIBK.

Si se agrega una tercera sustancia a una mezcla líquida de dos fases, se distribuye según su solubilidad relativa en cada fase. Por ejemplo, la acetona es soluble en agua y en cloroformo —dos líquidos casi inmiscibles— pero es mucho más soluble en cloroformo. Si una mezcla de acetona y agua se pone en contacto con cloroformo, una porción sustancial de la acetona entrará a la fase rica en cloroformo. La separación de la acetona y el agua puede lograrse entonces con facilidad, permitiendo que la mezcla repose y se separe en dos fases. Este ejemplo ilustra el proceso de separación de la **extracción líquida**.

Suponga que A y S son dos líquidos casi inmiscibles y B es un soluto distribuido entre las fases de una mezcla A-S. El **coeficiente de distribución** (llamado también **razón de partición**) del componente B, es la proporción de fracción másica de B en la fase S respecto a la fase A. Las pp. 15-10 a 15-14 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1), dan una lista de los coeficientes de distribución de diversos sistemas líquidos ternarios (de tres componentes). El ejemplo 6.6-1 ilustra el uso de esta propiedad física para calcular balances de materia.

EJEMPLO 6.6-1 ***Extracción de acetona disuelta en agua***

Doscientos cm³ de una mezcla de acetona-agua que contiene 10.0% por peso de acetona se combinan con 400.0 cm³ de cloroformo a 25°C, y después se dejan separar las fases. ¿Qué porcentaje de acetona se transfiere del agua al cloroformo?

SOLUCIÓN ***Base: cantidades dadas***

Las densidades de las sustancias puras se dan en la tabla B.1:

Acetona (A)	0.792 g/cm³
Cloroformo (C)	1.489 g/cm³
Agua (W)	1.000 g/cm³

Como no se dispone de los datos de densidad para el sistema acetona-agua, usaremos la ecuación 5.1-1 para estimar la densidad de la solución de alimentación:

$$\frac{1}{\bar{\rho}} = \frac{x_A}{\rho_A} + \frac{x_W}{\rho_W} = \left(\frac{0.100}{0.792} + \frac{0.900}{1.000}\right)\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} = 1.026\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

$$\Downarrow$$

$$\bar{\rho} = 0.974 \text{ g/cm}^3$$

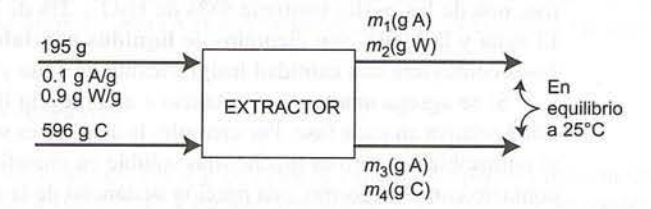
La masa de la solución de alimentación es, entonces,

$$\frac{200.0 \text{ cm}^3 \;\Big|\; 0.974 \text{ g}}{\;\Big|\; \text{cm}^3} = 195 \text{ g}$$

y la de cloroformo es

$$\frac{400.0 \text{ cm}^3 \;\Big|\; 1.489 \text{ g}}{\;\Big|\; \text{cm}^3} = 596 \text{ g}$$

Ahora supongamos que la mezcla de cloroformo y agua es inmiscible. (En la sección 6.6b se discute cómo tratar la miscibilidad parcial.) Al dibujar el diagrama de flujo de este problema, es aconsejable marcar las cantidades de cada componente de las dos corrientes de salida, en vez de las masas totales de las corrientes y las fracciones másicas de los componentes. (Al marcar de este último modo es necesario resolver cuatro ecuaciones simultáneas con cuatro incógnitas.)



El coeficiente de distribución para el sistema A-C-W se da como 1.72 en la p. 15-12 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1). Si x representa la fracción másica de la acetona,

$$K = \frac{(x)_{\text{C fase}}}{(x)_{\text{W fase}}} = \frac{m_3 / (m_3 + m_4)}{m_1 / (m_1 + m_2)} = 1.72 \qquad \textbf{(6.6-1)}$$

Esto da una ecuación con las cuatro incógnitas m_1, m_2, m_3, y m_4. Las otras se obtienen por los balances de materia.

Balance de C $596\ \text{g} = m_4$

Balance de W $(0.900)(195\text{g}) = m_2 \Rightarrow m_2 = 175.5\ \text{g}$

Balance de A $(0.100)(195\text{g}) = m_1 + m_3$

Al sustituir los valores conocidos de m_2 y m_4 en la primera ecuación tenemos (con el balance de acetona) dos ecuaciones con dos incógnitas, que pueden resolverse para obtener

$$m_1 = 2.7\ \text{g de A en fase de agua}$$

$$m_3 = 16.8\ \text{g de A en fase de cloroformo}$$

Por tanto, el porcentaje de acetona que se transfiere es:

$$\frac{16.8\ \text{g acetona en la fase de cloroformo}}{(0.100 \times 195)\ \text{g acetona alimentada}} \times 100\% = \boxed{86.1\%}$$

En la práctica, la extracción a menudo se lleva a cabo en varias etapas consecutivas, y la solución que sale de cada etapa se pone en contacto con solvente adicional en la siguiente. Si se emplean suficientes etapas, se logra una transferencia casi total del soluto. El problema 6.91 al final de este capítulo ilustra este método de operación.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es un coeficiente de distribución? ¿Qué es una extracción líquida?
2. El coeficiente de distribución para el sistema agua-ácido acético-acetato de vinilo es

$$\frac{\text{fracción másica del ácido acético en acetato de vinilo}}{\text{fracción másica del ácido acético en agua}} = 0.294$$

¿El ácido acético es más o menos soluble en acetato de vinilo que en agua? Si usa acetato de vinilo para extraer una gran porción del ácido acético en una solución acuosa, ¿cómo se compararían las masas relativas de ambas fases? ($m_{VA} \ll m_W$, $m_{VA} \approx m_W$, o $m_{VA} \gg m_A$)?

6.6b Diagrama de fases para sistemas ternarios

El comportamiento de los sistemas ternarios (de tres componentes) parcialmente miscibles puede representarse en un **diagrama de fases triangular**, el cual puede tomar la forma de triángulo equilátero (como se ve en la figura 6.6-1 para H_2O-MIBK-acetona a 25°C), o de triángulo rectángulo. Este último es más fácil de construir sobre ejes rectangulares, aunque ambas formas son igual de fáciles de usar. En ambos casos, cada vértice del triángulo representa un solo componente y las aristas representan soluciones binarias. Por ejemplo, la arista B de la figura 6.6-1 representa las soluciones de H_2O y acetona. El punto K representa una mezcla que contiene 20.0% por peso de MIBK, 65.0% de acetona y 15.0% de agua. Cualquier mezcla cuya composición caiga en la región A, como el punto K, es un líquido en una sola fase, mientras que cualquier mezcla cuya composición *total* esté dentro de la región B se separará en dos fases.

Las líneas que se muestran en la región B —llamadas **líneas de enlace**— conectan las composiciones de las dos fases líquidas en equilibrio entre sí. Por ejemplo, si se combinan MIBK, agua y acetona de modo que se obtenga una mezcla con composición total en el punto M (55.0% por peso de agua, 15% de acetona y 30.0% de MIBK), la mezcla se separa en fases con las composiciones dadas por los puntos L (85% por peso de agua, 12% de acetona, 3% de MIBK) y N (4% por peso de agua, 20% de acetona, 76% de MIBK). Cuando una mezcla no cae sobre una línea de enlace, es necesario interpolar las líneas para determinar la composición de cada fase.

La regla de las fases de Gibbs demuestra que una mezcla de tres componentes que forme dos fases líquidas en el equilibrio, tiene tres grados de libertad. (*Verifíquelo.*) Si la presión (que en cualquier caso ejerce poco efecto sobre las propiedades del líquido) y la temperatura son fijas, queda un grado de libertad. La especificación de la fracción molar de uno de los componentes en una de las dos fases basta para determinar las composiciones de ambas. Por ejemplo (haciendo referencia a la figura 6.6-1), al

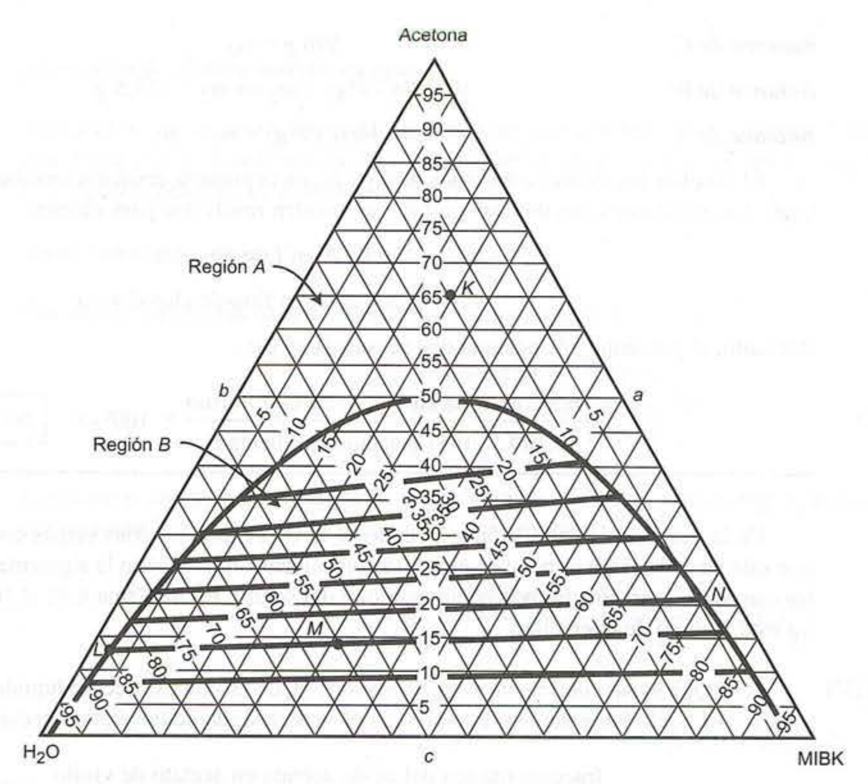


Figura 6.6-1 Diagrama triangular de fases para agua-acetona-metil isobutil cetona (composición en % por peso) a 25°C. (Tomado de D .F. Othmer, R. E. White, y E. Trueger, *Ind. Eng. Chem.* **33**:1240.)

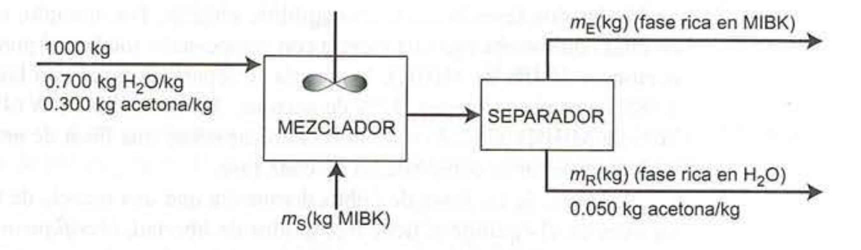
especificar que la fracción por peso de acetona es 0.25 en la fase rica en MIBK, se fija la composición de esa fase y la de la fase rica en agua. (Verifique esto determinando ambas composiciones.)

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es una línea de enlace en un diagrama triangular de fases?
2. Demuestre que una mezcla compuesta de 4% de acetona, 51% de MIBK y 45% de H_2O, se separa en dos fases. ¿Cuál es la composición de cada fase? Calcule la relación entre la masa de la fase rica en MIBK y la masa en la fase rica en H_2O.

EJEMPLO 6.6-2 ***Extracción de acetona del agua: uso del diagrama de fases***

Mil kilogramos de una solución que contiene 30.0% por peso de acetona en agua y una segunda corriente de metil isobutil cetona pura (MIBK) se alimentan a una mezcladora. Después, la mezcla se alimenta a un decantador donde se forman dos fases que se retiran por separado a 25°C. ¿Cuánta MIBK debe alimentarse al proceso para reducir la concentración de acetona en la fase rica en agua al 5% por peso, suponiendo que los fluidos permanezcan en el separador el tiempo suficiente como para que se alcance el equilibrio?



SOLUCIÓN Como las dos corrientes de producto están en equilibrio, sus composiciones deben encontrarse sobre la envoltura de la fase y estar conectadas por una línea de enlace. De acuerdo con esto, la composición de

m_R es 5% de acetona, 93% de H_2O y 2% de MIBK, y la de m_E es 10% de acetona, 87% de MIBK y 3% de H_2O. Ahora se pueden emplear balances generales para determinar m_E, m_R y m_s.

Balance de masa $\quad m_s + 1000 \text{ kg} = m_E + m_R$

Balance de acetona $\quad (0.30)(1000 \text{ kg}) = 0.10 m_E + 0.05 m_R$

Balance de H_2O $\quad (0.70)(1000 \text{ kg}) = 0.03 m_E + 0.93 m_R$

Al resolver estas tres ecuaciones se obtiene (antes de redondear las cifras significativas)

$$m_E = 2667 \text{ kg}$$

$$m_R = 667 \text{ kg}$$

y

$$\boxed{m_s = 2334 \text{ kg MIBK}}$$

6.7 ADSORCIÓN EN SUPERFICIES SÓLIDAS

La atracción de las especies químicas de gases y líquidos hacia las superficies de sólidos es la base de incontables procesos de separación. Por ejemplo, el polvo de hornear o el carbón se colocan en el refrigerador para eliminar los olores desagradables, y el aire comprimido se seca y purifica haciéndolo pasar primero por un lecho de cloruro de calcio para retirar el vapor de agua y luego por otro de carbón activado para separar los hidrocarburos absorbidos por el aire durante la compresión. Cada una de estas operaciones usa un sólido con un área de superficie muy alta (es decir, cerca de 320 m^2/g para el carbón activado) y aprovecha la afinidad de los componentes específicos del fluido por la superficie del sólido. Este último recibe el nombre de **adsorbente** y el componente atraído por la superficie del sólido es el **adsorbato**.

Los datos de equilibrio de un adsorbato sobre un adsorbente específico a menudo se toman a una temperatura dada y se denominan **isotermas de adsorción**. Estas funciones o gráficas relacionan X_i^*, la masa máxima del adsorbato *i* que puede retener una masa unitaria del adsorbente, con c_i o p_i, la concentración o la presión parcial del absorbato *i* en el fluido que está en contacto con el sólido.

Considere cómo podría determinar una isoterma para el sistema de tetracloruro de carbono y carbón activado.

- Colocando una masa conocida de carbón activado en una cámara cuya temperatura se controla a un valor específico.
- Haciendo vacío en la cámara, introduciendo después vapor de tetracloruro de carbono hasta que alcance la presión deseada.
- Permitiendo que el sistema alcance el equilibrio, leyendo la presión en el equilibrio y determinando la masa de tetracloruro de carbono adsorbido pesando el sólido.
- Admitiendo más tetracloruro de carbono en el sistema y repitiendo el procedimiento.

Los datos obtenidos de una serie de experimentos de este tipo podrían parecerse a los que muestra la tabla 6.7-1.

El capítulo 16 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1) da las propiedades físicas de varios adsorbentes importantes y varias expresiones diferentes para las isotermas de adsorción. Los datos de equilibrio para sistemas específicos adsorbente-adsorbato se pueden encontrar en artículos publicados, hojas de especificaciones de fabricantes de adsorbentes o registros de las compañías. Si no logra encontrar ningún dato, puede obtener las isotermas en forma experimental.

Tabla 6.7-1 Datos en el equilibrio para el CCl_4 adsorbido sobre carbón activado a 34°C

p (mm Hg)	0	1.69	3.38	6.76	8.45	11.8	20.7	32.1	40.0	84.5	104	123	133
X^*(g CCl_4/g de carbón)	0	0.07	0.14	0.27	0.34	0.48	0.57	0.63	0.68	0.70	0.71	0.71	0.71

Figura 6.7-1 Isoterma de adsorción de Langmuir para el tetracloruro de carbono sobre carbón activado a 34°C.

A presiones parciales bajas del adsorbato, las isotermas pueden ser lineales:

$$X_i^* = Kc_i \quad \text{o} \quad X_i^* = K'p_i \qquad \textbf{(6.7-1)}$$

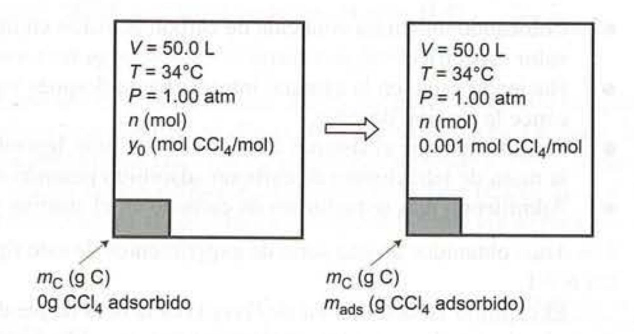
La **isoterma de Langmuir** es una expresión más compleja, válida para algunos sistemas en un rango más amplio de presiones parciales o concentraciones del adsorbato.

$$X_i^* = \frac{aK_L p_i}{1 + K_L p_i} \quad \text{o} \quad X_i^* = \frac{aK'_L c_i}{1 + K'_L c_i} \qquad \textbf{(6.7-2)}$$

En estas ecuaciones, a, K_L y K'_L son parámetros que se determinan ajustando las ecuaciones a los datos del equilibrio. La figura 6.7-1 muestra el ajuste de la isoterma de Langmuir (ecuación 6.7-2) a los datos de adsorción de la tabla 6.7-1. Los valores de los parámetros ajustados son $a = 0.794$ g CCl_4/g de carbón y $K_L = 0.096$ (mm Hg)$^{-1}$.

EJEMPLO 6.7-1 ***Balances en un proceso de adsorción***

Un tanque de 50.0 litros contiene una mezcla de aire-tetracloruro de carbono a 1 atm absoluta, 34°C y 30.0% de saturación relativa. Se coloca carbón activado en el tanque para adsorber el CCl_4. La temperatura del contenido del tanque se mantiene a 34°C y se suministra aire limpio al tanque durante todo el proceso para mantener la presión total a 1.00 atm. El esquema del proceso es el siguiente:



Calcule la cantidad mínima necesaria de carbón activado para reducir la fracción molar de CCl_4 en el gas a 0.001. Desprecie el volumen de carbón activado y el CCl_4 adsorbido. ¿Por qué la cantidad real que se colocó en el tanque sería mayor que el valor calculado?

SOLUCIÓN Se requiere la cantidad mínima de carbón activado si se alcanza el equilibrio de adsorción en el estado final, de modo que el adsorbente retiene todo el CCl_4 posible. La estrategia será determinar

1. n a partir de la ecuación de estado de los gases ideales.
2. y_0 a partir de la saturación relativa inicial que se especifica.

3. p_{CCl_4} (la presión parcial final del CCl_4) = $0.001P$.
4. $X^*_{CCl_4}$ (la relación de masa del CCl_4 adsorbido respecto al carbón en el equilibrio) a partir de la isoterma de Langmuir (ecuación 6.7-2).
5. La masa de CCl_4 adsorbida (m_{ads}) como la diferencia entre la masa presente en el inicio en el gas ($= y_0 n M_{CCl_4}$) y la masa presente al final ($= 0.001 n M_{CCl_4}$).
6. La masa de carbón a partir de $X^*_{CCl_4}$ y m_{ads}($m_c = m_{ads}/X^*_{CCl_4}$).

Ecuación de estado de los gases ideales $\quad n = \dfrac{PV}{RT} = \dfrac{(1.00\,\text{atm})(50.0\,\text{L})}{\left(0.08206\dfrac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(307\,\text{K})} = 1.98\,\text{mol}$

Saturación relativa inicial = 0.300

Por la ecuación de Antoine (tabla B.4), la presión de vapor del tetracloruro de carbono a 34°C sería $p^*_{CCl_4} = 169$ mm Hg. En consecuencia,

$$\frac{p_{CCl_4}}{p^*_{CCl_4}(34°\text{C})} = \frac{y_0 P}{169\text{ mm Hg}} = 0.300 \xrightarrow{P = 760\text{ mm Hg}} y_0 = 0.0667\text{ mol } CCl_4/\text{mol}$$

Isoterma de Langmuir

La presión parcial final del tetracloruro de carbono es

$$p_{CCl_4} = y_0 P = 0.001\,(760\text{ mm Hg}) = 0.760\text{ mm Hg}$$

Por la ecuación 6.7-2,

$$X^*_{CCl_4} = \frac{aK_L p_{CCl_4}}{1 + K_L p_{CCl_4}}$$

$$\Big\Downarrow \begin{array}{l} a = 0.794\text{ g } CCl_4/\text{g C} \\ K_L = 0.096\,(\text{mm Hg})^{-1} \\ p_{CCl_4} = 0.760\text{ mm Hg} \end{array}$$

$$X^*_{CCl_4} = 0.0540\,\frac{\text{g } CCl_4 \text{ ads}}{\text{g C}}$$

Masa de CCl_4 adsorbido

$$m_{ads} = \left(\frac{0.0667\text{ mol } CCl_4}{\text{mol}}\left|\,1.98\text{ mol}\right. - \frac{0.001\text{ mol } CCl_4}{\text{mol}}\left|\,1.98\text{ mol}\right.\right)\left(\frac{154\text{ g } CCl_4}{\text{mol } CCl_4}\right)$$

$$= 20.0\text{ g } CCl_4 \text{ adsorbido}$$

Masa de carbón requerida $\quad m_C = \dfrac{20.0\,\text{g } CCl_4 \text{ ads}}{0.0540\text{ g } CCl_4 \text{ ads/g C}} = \boxed{370\text{ g de carbón}}$

Se colocaría una cantidad mayor de carbón activado en el recipiente por varios motivos. Primero, como la velocidad de adsorción se aproxima a cero conforme el adsorbente se acerca a la saturación, se necesitaría un tiempo infinito para que la fracción molar de CCl_4 en la fase gaseosa alcanzara el valor 0.001. Si hubiera más carbón, se alcanzaría la fracción molar deseada en un tiempo definido (antes de que el carbón se saturara). Segundo, la isoterma de Langmuir es una correlación aproximada con parámetros obtenidos por el ajuste de datos experimentales dispersos. Por tanto, la capacidad de adsorción estimada del adsorbente (X^*) podría ser demasiado alta. Tercero, supusimos que sólo se adsorbía el CCl_4 sobre el carbón. Si se adsorbiera oxígeno, nitrógeno u otra especie presente en el gas, se podría reducir la cantidad adsorbida de tetracloruro de carbono.

En esta sección asumimos que la isoterma de adsorción de un adsorbato no se ve afectada por la presencia de otros constituyentes distintos del adsorbato en la mezcla fluida. Si se supone tal idealidad para la isoterma de Langmuir desarrollada en el ejemplo anterior, podría usar la expresión derivada para cualquier sistema gaseoso que contenga tetracloruro de carbono y el mismo carbón activado. Sin embargo, en la realidad la presencia de otros solutos con afinidad por la superficie de carbón altera el compor-

tamiento del CCl_4 en el equilibrio. Una representación más exacta del sistema requeriría datos o modelos de la mezcla completa de multicomponentes.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál es la diferencia entre adsorción y absorción?
2. ¿Qué diferencia hay entre adsorbato y adsorbente?
3. ¿Por qué es posible emplear la concentración molar o la presión parcial como variable independiente en la isoterma de Langmuir sin cambiar la forma de la expresión?
4. Un **respirador purificador de aire**[6] —que a menudo se le llama de manera incorrecta mascarilla para gases— es un dispositivo que permite al que lo usa respirar en un medio que contiene niveles bajos de alguna sustancia tóxica. El aire inhalado atraviesa un filtro que contiene un adsorbente como el carbón activado. Dé una breve explicación sobre el funcionamiento de este dispositivo. ¿Cómo afectaría el desempeño del respirador el uso de carbón sin activar?

6.8 RESUMEN

Se dice que dos fases en contacto entre sí están en *equilibrio* cuando temperatura, presión, composición y todas las demás variables que caracterizan a cada fase no cambian con el tiempo. Muchas operaciones de procesos químicos —en particular los de separación, como destilación, absorción, cristalización, extracción con líquidos y adsorción— funcionan distribuyendo los componentes de una mezcla entre dos fases y luego separando dichas fases. Un paso esencial en el análisis de estos procesos es determinar la manera en que los componentes de la mezcla de alimentación se distribuyen entre las dos fases en el equilibrio. Este capítulo resume procedimientos comunes para efectuar esta determinación.

- El **diagrama de fases** de una especie pura es una gráfica de presión contra temperatura que muestra las regiones donde las especies existen como sólido, líquido o gas; curvas que unen a las regiones donde pueden coexistir pares de fases en el equilibrio, y un punto (llamado *punto triple*) donde las tres fases pueden coexistir.
- La coordenada de temperatura de un punto sobre la curva del equilibrio vapor-líquido (aquella que separa las regiones de líquido y vapor en un diagrama de fases) es el **punto de ebullición** de la especie a la presión correspondiente, y la coordenada de presión es la **presión de vapor** de tal especie a la temperatura correspondiente. El **punto de ebullición normal** es el punto de ebullición a $P = 1$ atm. Los puntos de ebullición normales (y los puntos de fusión normales) de especies selectas pueden encontrarse en la tabla B.1. Las presiones de vapor a temperaturas específicas pueden estimarse usando la ecuación de Antoine (tabla B.4), el diagrama de Cox (figura 6.1-4) y la tabla B.3 para el agua.
- La presión de vapor de una especie es una medida de su **volatilidad**, o tendencia a vaporizarse. Al calentar una mezcla de líquidos, éstos tienden a formar un vapor enriquecido en los componentes más volátiles (aquellos con presión de vapor más alta) y dejan líquido residual enriquecido en los componentes de menor volatilidad. El proceso de separación llamado **destilación** se basa en este principio. De manera similar, si una mezcla de gases contiene uno o más componentes con volatilidad relativamente baja, el enfriamiento de la mezcla en una operación de **condensación** puede usarse para recuperar un líquido enriquecido en estos componentes.
- La **regla de las fases de Gibbs** da los *grados de libertad* de un sistema de fases múltiples en equilibrio, o el número de variables intensivas (independientes del tamaño) del sistema que es necesario especificar para poder determinar las demás.
- Para un gas a temperatura T y presión P que contenga un solo vapor condensable A con fracción molar y_A y presión de vapor $p_A^*(T)$, la **ley de Raoult** [$y_AP = p_A^*(T)$] constituye la base para incontables definiciones. Si se cumple la ley de Raoult, el vapor está **saturado** (o, de manera equivalente, el gas está saturado con A); si $y_AP < p_A^*(T)$, el vapor está **sobrecalentado**. Si A está saturado y se reduce la temperatura o se aumenta la presión, A comenzará a condensarse. Si el líquido A está en contacto con una fase gaseosa y el sistema está en el equilibrio, el vapor de A en el gas debe estar saturado.
- Si se enfría un gas que contiene un vapor A sobrecalentado a presión constante, la temperatura a la cual se satura el vapor es el **punto de rocío** del gas. Este punto se puede determinar mediante la ley

[6] En N. I. Sax y R. J. Lewis, Sr., *Hazardous Chemicals Desk Reference*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, pp. 22-42, encontrará una discusión concisa sobre purificadores de aire y respiradores para productores de atmósfera.

de Raoult $y_A P = p_A^*(T_{pr})$. Los **grados de sobrecalentamiento** son la diferencia entre la temperatura real y el punto de rocío del gas. La **saturación relativa** del gas (o **humedad relativa** para un sistema aire-agua) es la relación entre la presión parcial del vapor y la presión de vapor a la temperatura del sistema, expresada como porcentaje: $[y_A P/p_A^*(T)] \times 100\%$. Si conoce la temperatura, la presión y el punto de rocío, o los grados de sobrecalentamiento, o la saturación relativa o alguna cantidad relacionada (la saturación molal o absoluta o su porcentaje), puede emplear la ley de Raoult para calcular la fracción molar de A en el gas.

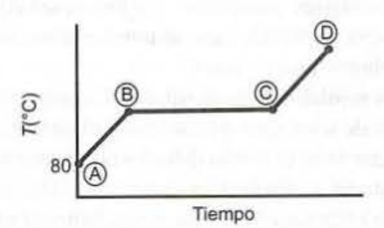
- Si se coloca el líquido puro A en un recipiente abierto a presión P y a una temperatura para la cual $p_A^*(T) < P$ y $p_A^*(T) > p_A$ el líquido se **evapora**: las moléculas de A se transfieren de la superficie del líquido al gas circundante. Si el recipiente se calienta a una temperatura tal que $p_A^*(T) = P$, el líquido **hierve**: se forman burbujas de vapor en la superficie caliente y suben a través del líquido hacia el gas circundante. La temperatura del líquido permanece constante conforme la ebullición continúa.
- Si los componentes volátiles de una mezcla de líquidos son compuestos con estructuras similares (p. ej., todas las parafinas), la forma general de la **ley de Raoult** puede ser una buena aproximación para todas las especies: $y_i P = x_i p_i^*(T)$, donde x_i y y_i son las fracciones molares de las especies i en las fases líquida y gaseosa, respectivamente. Si el líquido es casi puro A ($x_A \approx 1$), quizá la ley de Raoult sólo se aplique a esta especie.
- En el proceso de separación llamado **absorción**, una mezcla gaseosa se pone en contacto con un solvente líquido y uno o más componentes de la mezcla se disuelven en él. Si una solución líquida contiene sólo cantidades pequeñas de un soluto disuelto, A($x_A \approx 0$), es probable que la **ley de Henry** sea aplicable a A: $y_A P = x_A H_A(T)$, donde H_A es la **constante de la ley de Henry**.
- Una **solución líquida ideal** es aquella en la cual todos los componentes volátiles se encuentran distribuidos entre las fases líquida y gaseosa en el equilibrio según la ley de Raoult o la ley de Henry.
- La **temperatura de punto de burbuja** de una mezcla líquida es la temperatura a la cual se forma la primera burbuja de vapor si la mezcla se calienta a presión constante. Al contrario de lo que creen equivocadamente muchos estudiantes, el punto de burbuja *no* es la temperatura de ebullición de la especie más volátil del líquido; siempre es mayor que esta temperatura para una solución líquida ideal. La **temperatura de punto de rocío** de una mezcla de vapores es aquella a la cual se forma la primera gotita de líquido si la mezcla se enfría a presión constante. Si la ley de Raoult se aplica a todas las especies, es posible determinar cualquiera de estas temperaturas por el método de prueba y error usando la ecuación 6.4-4 (para el punto de burbuja) o la ecuación 6.4-7 (para el de rocío).
- Si una mezcla líquida se calienta por arriba de su punto de burbuja, el vapor generado es rico en los componentes más volátiles de dicha mezcla. Al continuar la vaporización, la temperatura del sistema aumenta de manera uniforme (a diferencia del caso de un sistema de un componente, donde T permanece constante). En forma similar, si la mezcla de vapor se enfría por debajo de su punto de rocío, el líquido que se condensa es rico en los componentes menos volátiles y la temperatura disminuye poco a poco.
- La **solubilidad** de un sólido (el *soluto*) en un líquido (el *solvente*), es la cantidad máxima de ese soluto que puede disolverse en una cantidad específica de líquido en el equilibrio. Se dice que una solución que contiene todo el soluto disuelto que puede soportar está **saturada** con él. Si se le agrega soluto adicional, éste no se disolverá a menos que la temperatura se modifique de modo que la solubilidad aumente.
- En el proceso de separación llamado **cristalización**, una solución de un soluto se enfría por debajo de su temperatura de saturación, de modo que se forman cristales sólidos del soluto; como alternativa, el solvente puede evaporarse para provocar la cristalización del soluto. En soluciones acuosas de algunos solutos, en ciertos rangos de temperatura, los cristales que se forman son **sales hidratadas**, que contienen moléculas de **agua de hidratación** enlazadas con las moléculas de soluto en proporciones específicas. Por ejemplo, si el sulfato de magnesio cristaliza a una temperatura superior a 100°C, los cristales contienen $MgSO_4$ **anhidro** (sin agua), mientras que si la cristalización se realiza de 48°C a 67°C, los cristales son de $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (sulfato de magnesio hexahidratado).
- Suponiendo que el soluto de una solución no es volátil ni reacciona con el solvente, la presión de vapor de la solución a una temperatura dada es menor que la del solvente puro, el punto de ebullición a una presión dada es mayor y el punto de congelación a una presión dada es más bajo. El abatimiento de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición y la depresión del punto de congelación son ejemplos de las **propiedades coligativas de una solución**; la sección 6.5c da las fórmulas correspondientes.

- La **extracción líquida** es un proceso de separación en la cual una solución de alimentación líquida se combina con un segundo solvente que es inmiscible o casi inmiscible con el solvente de alimentación, provocando que parte (lo ideal es que la mayor parte) del soluto se transfiera hacia la fase que contiene el segundo solvente. El **coeficiente de distribución** es la relación de fracciones másicas de soluto en ambas fases en el equilibrio. Su valor determina la cantidad de solvente que debe agregarse a la solución de alimentación para lograr una transferencia específica de soluto. Cuando los dos solventes son miscibles en parte, un **diagrama de fase triangular** como el de la figura 6.6-1 simplifica los cálculos de balance en los procesos de extracción.
- La **adsorción** es un proceso en el cual una especie de una mezcla fluida (líquido o gas) se adhiere sobre la superficie de un sólido con el cual está en contacto el fluido. (Este proceso no se debe confundir con la absorción, en la cual un componente de una mezcla gaseosa se disuelve en un solvente líquido.) El sólido es el **adsorbente**, y la especie que se adhiere sobre la superficie es el **adsorbato**. Los buenos adsorbentes, como el carbón activado, tienen áreas superficiales específicas muy altas (m^2 de superficie/g de sólido), lo cual permite que pequeñas cantidades de adsorbente remuevan grandes cantidades de adsorbato de las mezclas de fluidos. Una **isoterma de adsorción** es una gráfica o ecuación que relaciona la cantidad en el equilibrio de adsorbato retenido por una masa dada de adsorbente, con la presión parcial del adsorbato o su concentración en el gas circundante a temperatura específica.
- Para hacer los cálculos de balance de materia en procesos de separación se siguen los mismos procedimientos utilizados en los capítulos 4 y 5. Si las corrientes de producto que salen de una unidad incluyen dos fases en el equilibrio, debe contarse una relación de equilibrio por cada especie distribuida entre las fases para el análisis de grados de libertad e incluirla en los cálculos. Si una especie está distribuida entre las fases gaseosa y líquida (como en la destilación, absorción y condensación), use los datos tabulados de equilibrio vapor-líquido, la ley de Raoult o la de Henry. Si un soluto sólido se encuentra en equilibrio con una solución líquida, use los datos de solubilidad tabulados. Si un soluto está distribuido entre dos fases líquidas inmiscibles, emplee datos tabulados del coeficiente de distribución o del equilibrio. Si un adsorbato está distribuido entre una superficie sólida y una fase gaseosa, emplee una isoterma de adsorción.

PROBLEMAS

A menos que se indique lo contrario, use los datos de propiedades físicas de este libro para resolver estos problemas.

6.1. Diez mL de agua líquida pura en un cilindro con un pistón móvil se calientan a presión constante de 1 atm, desde una temperatura inicial de 80°C. Se vigila la temperatura del sistema y se observa el siguiente comportamiento:



(a) ¿Qué ocurre en los pasos AB, BC y CD? ¿Cuál es la temperatura que corresponde a la porción horizontal de la curva?

(b) Estime el volumen que ocupa el agua en los puntos B y C. (Suponga que el vapor sigue la ecuación de estado de los gases ideales.)

6.2. Una cantidad de cloroformo líquido se coloca en un matraz abierto y transparente de tres litros y se hierve el tiempo suficiente para purgar todo el aire del espacio del vapor. Después se sella el matraz y se deja equilibrar a 30°C, temperatura a la cual el cloroformo tiene una presión de vapor de 243 mm Hg. La inspección visual indica que hay 10 mL de cloroformo líquido.

(a) ¿Cuál es la presión en el matraz en el equilibrio? Explique su razonamiento.

(b) ¿Cuál es la masa total (gramos) de cloroformo en el matraz? ¿Qué fracción está en fase de vapor en el equilibrio?

6.3. El acetato de etilo tiene una presión de vapor de 118.3 mm Hg a 29.5°C y un punto de ebullición normal de 77.0°C. Estime la presión de vapor a 45°C usando: (a) la ecuación de Antoine y las constantes

de la tabla B.4; (b) la ecuación de Clausius-Clapeyron y los dos datos puntuales dados; y (c) la interpolación lineal entre los dos puntos dados. Suponiendo que la primera estimación es la correcta, calcule el porcentaje de error asociado con la segunda y tercera estimaciones.

6.4. La presión de vapor del etilenglicol a varias temperaturas se da a continuación:

T(°C)	79.7	105.8	120.0	141.8	178.5	197.3
p^*(mm Hg)	5.0	20.0	40.0	100.0	400.0	760.0

Use una gráfica semilogarítmica basada en la ecuación de Clausius-Clapeyron para derivar una ecuación para p^* (mm Hg) en función de T(°C). Estime, a partir de la gráfica, el calor de vaporización del etilenglicol en kJ/mol. (Recuerde usar temperaturas absolutas en la ecuación de Clausius-Clapeyron.)

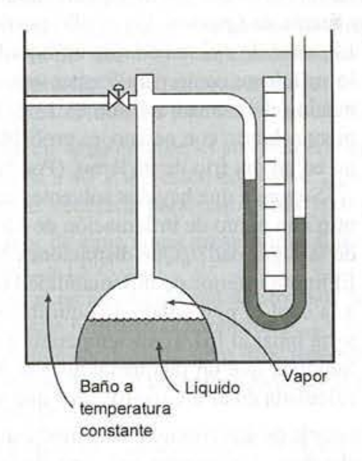
***6.5.** Le proporcionan pares de datos de presión de vapor en la forma [T(°C), p^* (mm Hg)]. Haga una hoja de cálculo o escriba un programa de computadora para realizar las siguientes tareas:

(a) Leer en $T_1, p_1^*, T_2, p_2^*, \ldots, T_N, P_N^*$.

(b) Adaptar la ecuación de Clausius-Clapeyron a los datos por el método de mínimos cuadrados (Apéndice A.1) o alguna rutina de ajuste integrada a la hoja de cálculo. Al realizar esta tarea, debe encontrar los valores de a y b en la fórmula $y = ax + b$, donde $y = \ln p^*$ y $x = 1/(T + 273.2)$. Imprima los valores de a y b.

Pruebe su programa ajustando los datos para el etilenglicol que se dan en el problema 6.4. Después, use su fórmula para estimar las presiones de vapor de esta sustancia a 50°C, 80°C y 110°C, y los puntos de ebullición a 760 mm Hg y 2000 mm Hg. ¿En cuál de estos dos últimos valores confiaría menos? Explique su razonamiento.

6.6. El aparato que se muestra aquí se usa para medir la presión de vapor de la etilendiamina.



El sistema se carga con etilendiamina pura y el baño se ajusta a cada una de diversas temperaturas conocidas. Un día en que la presión atmosférica es de 758.9 mm Hg, se toman las siguientes lecturas:

	Nivel de mercurio	
T(°C)	Brazo derecho (mm)	Brazo izquierdo (mm)
42.7	138	862
58.9	160	840
68.3	182	818
77.9	213	787
88.6	262	738
98.3	323	677
105.8	383	617

*Problema de computadora.

(a) Calcule p^* para la etilendiamina a cada temperatura.

(b) Utilice una gráfica semilogarítmica de p^* contra $1/T$ para estimar el punto de ebullición normal y el calor de vaporización de la etilendiamina.

(c) Diga si la ecuación de Clausius-Clapeyron parece estar justificada para la etilendiamina en el rango de temperatura que abarcan los datos. Explique su respuesta.

6.7. Estime la presión de vapor de la acetona (mm Hg) a 50°C: (a) a partir de los datos del *Manual de Perry* y la ecuación de Clausius-Clapeyron, (b) mediante el diagrama de Cox (figura 6.1-4), y (c) por la ecuación de Antoine, usando los parámetros de la tabla B.4.

6.8. La presión de vapor de un solvente orgánico es 50 mm Hg a 25°C y 200 mm Hg a 45°C. El solvente es la única especie en un matraz cerrado a 35°C y se encuentra en estado líquido y de vapor. El volumen de gas sobre el líquido es 150 mL. Estime la cantidad de solvente (mol) contenida en la fase gaseosa.

6.9. Se introduce metiletilcetona (MEK) líquida en un recipiente con aire. La temperatura del sistema se incrementa a 55°C, el contenido del recipiente alcanza el equilibrio, y cierta parte de la MEK permanece en estado líquido. La presión en el equilibrio es 1200 mm Hg.

(a) Aplique la regla de las fases de Gibbs para determinar cuántos grados de libertad tiene este sistema en el equilibrio. Explique el significado del resultado en sus propias palabras.

(b) Las mezclas de vapor de MEK y aire que contienen entre 1.8 mol% y 11.5 mol% de MEK, pueden encenderse y quemarse de manera explosiva al exponerse a una flama o chispa. Determine si el recipiente anterior constituye o no un riesgo de explosión.

6.10. Cuando un líquido inflamable (como gasolina o líquido para encender carbón) se prende, no se quema el líquido en sí; lo que ocurre en realidad es que el líquido se vaporiza y la mezcla resultante de aire y vapor se quema. Si la temperatura es tal que el porcentaje de vapor de la mezcla está por debajo de cierto nivel (el *límite inferior de inflamabilidad*), el líquido no se enciende al quedar expuesto a una chispa u otra fuente de ignición. Un cerillo puede quemarse en la mezcla, pero la flama no se extiende.

(a) El *punto de inflamación* de un líquido es la temperatura más baja a la cual el líquido se vaporiza lo suficiente como para formar una mezcla inflamable con el aire. Por ejemplo, el punto de inflamación del octano a 1 atm es 13°C (55°F), lo cual significa que al arrojar un cerillo en un recipiente abierto con octano, es probable que se inicie un incendio en un día caluroso de verano, pero no en un día frío de invierno. (Por favor, ¡no lo intente!)

Suponga que hay dos solventes en el laboratorio —uno con punto de inflamación de 15°C y el otro con punto de inflamación de 75°C—. ¿Cómo difieren estos solventes desde el punto de vista de la seguridad? ¿Qué distinciones haría para manejarlos?

(b) El límite inferior de inflamabilidad (LII) del metanol en aire es 6.0 mol%. Calcule la temperatura a la cual el porcentaje de equilibrio de vapor de metanol en una mezcla saturada metanol-aire sería igual al LII. (Esta temperatura es una estimación burda del punto de inflamación.)

(c) Suponga que un recipiente abierto con metanol se mantiene a una temperatura por debajo de la calculada en el inciso (b). ¿Por qué seguirá siendo peligroso exponer el recipiente a una flama?

6.11. Una mezcla de gas contiene 10.0 mol% de $H_2O(v)$ y 90.0 mol% de N_2. La temperatura del gas y la presión absoluta al comenzar cada una de las tres partes de este problema son 50°C y 500 mm Hg; además, puede suponer comportamiento de gas ideal en todos los incisos.

(a) Si parte de la mezcla gaseosa se coloca en un cilindro y se enfría con lentitud a presión constante, ¿a qué temperatura se formará la primera gota de líquido?

(b) Si un matraz de 30.0 litros se llena con parte de la mezcla gaseosa, se sella, y el vapor de agua en el matraz se condensa en su totalidad, ¿qué volumen (cm^3) ocupará el agua líquida?

(c) Si la mezcla gaseosa se almacena en un cilindro de paredes rígidas, se presenta un frente climático de baja presión y la presión barométrica (atmosférica) desciende, ¿cúal de los siguientes factores cambia: (i) la densidad del gas, (ii) la presión absoluta del gas, (iii) la presión parcial del agua en el gas, (iv) la presión manométrica del gas, (v) la fracción molar de agua en el gas, (vi) la temperatura del punto de rocío de la mezcla?

6.12. Un matraz contiene clorobenceno puro y está unido a un manómetro de mercurio de extremo abierto. Cuando el contenido del matraz está a 58.3°C, la altura del mercurio en el brazo del manómetro conectado al matraz es 747 mm y la del brazo abierto a la atmósfera es 52 mm. A 110°C, el nivel de mercurio es 577 mm en el brazo conectado al matraz y 222 mm en el otro brazo. La presión atmosférica es 755 mm Hg.

(a) Extrapole los datos usando la ecuación de Clausius-Clapeyron para estimar la presión de vapor del clorobenceno a 130°C.

(b) Aire saturado con clorobenceno a 130°C y 101.3 kPA se enfría hasta 58.3°C a presión constante. Estime el porcentaje de clorobenceno presente al principio en el vapor que se condensa. (Vea el ejemplo 6.3-2.)

(c) Resuma las suposiciones que hizo al realizar los cálculos del inciso (b).

6.13. El último reporte del clima incluye la siguiente declaración: "La temperatura es 78°F, la presión barométrica es de 29.9 pulgadas y la humedad relativa es 87%." Con esta información estime la fracción molar de agua en el aire, el punto de rocío (°F), la humedad molal, la humedad absoluta y el porcentaje de humedad del aire.

6.14. Se ha sugerido que el Estadio del Condado de Fulton en Atlanta se ganó el apodo de "El Cojín de Lanzamiento" porque las pelotas de béisbol viajaban más lejos de lo normal en la atmósfera caliente y húmeda de la región. Considerando lo anterior, analice el efecto de la temperatura y la humedad sobre la fuerza de flotación ejercida sobre una pelota de béisbol calculando la densidad (g/L) del aire a las siguientes condiciones y a presión de 1 atm:

Condición	Temperatura (°F)	Humedad relativa
I	70	50%
II	70	80%
III	90	80%

Explique por qué tienen sentido sus resultados. Luego apoye o contradiga la afirmación en la primera oración.

6.15. El aire con humedad relativa de 50% se enfría de 90°C a 25°C a presión constante de 1 atm.

(a) Estime el punto de rocío y los grados de sobrecalentamiento del aire a 90°C.

(b) ¿Cuánta agua se condensa (mol) por metro cúbico de aire alimentado? (Vea el ejemplo 6.3-2.)

(c) Suponga que una muestra del aire a 90°C se coloca en una cámara cerrada de volumen variable que contiene un espejo y la presión se incrementa a temperatura constante hasta que se forma vaho sobre el espejo. ¿A qué presión (atm) se formará el vaho? (Suponga comportamiento de gas ideal.)

6.16. En un dispositivo para producir agua potable, el aire húmedo que está a 90°F y 29.7 in Hg, y tiene 95% de humedad relativa, se enfría a 40°F a presión constante. ¿Qué velocidad de flujo volumétrico de aire en el enfriador (en ft^3/min) es necesaria para suministrar 10.0 gal/min de agua condensada?

6.17. Aire con 20.0 mol% de vapor de agua a una presión inicial de 1 atm absoluta se enfría en un recipiente sellado de 1 litro de 200°C a 15°C.

(a) ¿Cuál será la presión en el recipiente al final de proceso? *Sugerencia*: la presión parcial del aire en el sistema puede determinarse mediante la expresión $p_{aire} = n_{aire}RT/V$ y $P = p_{aire} + p_{H_2O}$. Puede ignorar el volumen del agua líquida condensada, pero debe demostrar que se produce la condensación.)

(b) ¿Cuál es la fracción molar de agua en la fase gaseosa al final del proceso?

(c) ¿Cuánta agua (gramos) se condensará?

6.18. El aire a 90°C y 1.00 atm (absoluta) contiene 10.0% moles de agua. Una corriente continua de este aire entra a un compresor-condensador, donde la temperatura se reduce a 15.6°C y la presión se incrementa a 3.00 atm. El aire que sale del condensador se calienta de manera isobárica hasta 100°C. Calcule la fracción de agua que se condensa del aire, la humedad relativa del aire a 100°C y la relación entre m^3 del gas de salida @ 100°C/m^3 de aire alimentado @ 90°C.

6.19. Se burbujea aire seco a través de 25.0 litros de agua a velocidad de 15.0 litros (TPE)/min. El aire que sale del líquido está saturado con agua a 25°C y 1.5 atm. ¿Cuánto tardará en vaporizarse toda el agua?

6.20. Un tanque para almacenar *n*-octano líquido tiene 30 ft de diámetro y 20 ft de altura. Durante un periodo típico de 24 h, el nivel de octano líquido desciende de 18 ft a 8 ft, después de lo cual se bombea octano fresco al tanque para que el nivel regrese a 18 ft. A medida que el nivel en el tanque baja, se alimenta nitrógeno en el espacio libre para mantener la presión a 16 psia; cuando el tanque se rellena, la presión se mantiene a 16 psia descargando el gas del espacio de vapor al medio. Se puede considerar que el nitrógeno del tanque está saturado con vapor de octano todo el tiempo. La temperatura promedio del tanque es 90°F.

(a) ¿Cuál es la velocidad diaria, en galones y lb_m, a la cual se usa el octano?

(b) ¿Cuál es la variación de presión absoluta en el fondo del tanque en pulgadas de mercurio?

(c) ¿Cuánto octano se pierde hacia el entorno durante un periodo de 24 h?

(d) ¿Por qué se utiliza nitrógeno en el espacio de vapor del tanque si el aire es más barato?

6.21. Un tanque de 1000 galones contiene en este momento 100.0 galones de tolueno líquido y un gas saturado con vapor de tolueno a 85°F y 1 atm.

(a) ¿Cuánto tolueno (lb_m) pasará a la atmósfera cuando el tanque se llene y el gas sea desplazado?

(b) Suponga que 90% del tolueno desplazado se recuperará comprimiendo el gas desplazado a una presión total de 5 atm y luego enfriándolo de manera isobárica hasta la temperatura T (°F). Calcule T.

6.22. Una mezcla gaseosa que contiene 85.0 mol% de N_2 y el balance de n-hexano, fluye por una tubería a razón de 100.0 m^3/h. La presión es de 2.00 atm absoluta y la temperatura de 100°C.

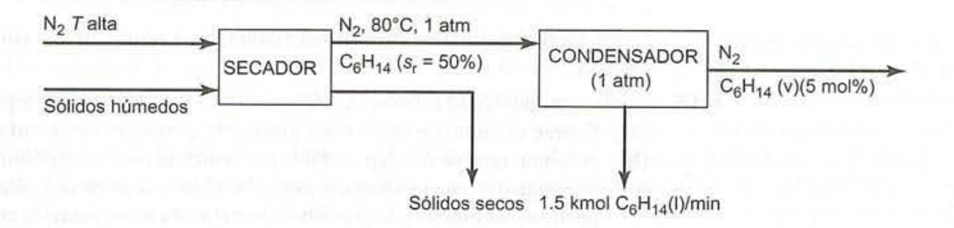
(a) ¿Cuál es la velocidad de flujo molar del gas en kmol/h?

(b) ¿Está saturado el gas? Si no es así, ¿a qué temperatura (°C) sería necesario enfriarlo a presión constante para comenzar a condensar el hexano?

(c) ¿A qué temperatura (°C) debería enfriarse el gas a presión constante para condensar 80% del hexano?

6.23. Algunos sólidos empapados con hexano líquido se secan poniéndolos en contacto con nitrógeno a alta temperatura. La corriente de gas que sale del secador está a 80°C, 1 atm absoluta y tiene 50% de saturación relativa.

(a) Una de varias posibilidades para recuperar el hexano del gas es enviar la corriente a un condensador por enfriamiento. La corriente de gas que sale del condensador contendría 5.00 mol% de hexano, y el condensado de hexano se recuperaría a razón de 1.50 kmol/min. El condensador operaría a presión de 1 atm absoluta.



Calcule la temperatura a la cual se debe enfriar el gas y la velocidad requerida de flujo de nitrógeno fresco en el secador en metros cúbicos estándar por minuto (SCMM).

(b) Otra alternativa es comprimir a 10 atm el gas que sale del secador y aumentar al mismo tiempo la temperatura, de modo que la saturación relativa permanezca en 50%. Después, el gas se enfría a presión constante para producir una corriente que contiene 5.00 mol% de hexano. Calcule la temperatura final del gas y la relación entre las velocidades de flujo volumétrico de las corrientes de gas que salen y entran al condensador. Indique cualquier suposición que haga.

(c) ¿Qué necesitaría saber para determinar cuál proceso (a) o (b) es más costo-efectivo?

6.24. Un tanque de almacenamiento de 20,000 litros está fuera de servicio por reparación y se volverá a unir en una línea de alimentación dañada por un choque con un buque cisterna. El tanque se vació y abrió unos días después para que el soldador entrara a realizar el trabajo necesario. Sin embargo, nadie se dio cuenta de que quedaban 15 litros de nonano líquido (C_9H_{20}) en un pozo de recolección en el fondo del tanque una vez drenado éste.

(a) El límite inferior de explosión del nonano es de 0.80 mol% y el límite superior es de 2.9 mol%[7] (es decir, las mezclas de nonano-aire a una atmósfera de presión pueden explotar al exponerlas a una chispa o flama si la fracción molar de nonano está entre los dos valores citados). Suponga que cualquier cantidad de nonano líquido que se evapore se distribuye de manera uniforme en el tanque. ¿Es posible que la composición promedio de la fase gaseosa en el tanque esté dentro de los límites de explosión en cualquier momento? Aun cuando la composición promedio caiga fuera de esos límites, ¿por qué sigue siendo posible que se produzca una explosión? (*Sugerencia:* piense en la suposición que hizo.)

(b) El nonano tiene una presión de vapor de 5.00 mm Hg a 25.8°C y 40.0 mm Hg a 66.0°C. Use la ecuación de Clausius-Clapeyron (6.1-3) para derivar una expresión para $p^*(T)$. Después, calcule la temperatura a la cual el sistema tendría que equilibrarse para que el gas del tanque esté en su límite inferior de explosión.

(c) Por fortuna, un inspector de seguridad examinó el sistema antes de que el soldador comenzara a trabajar y de inmediato canceló la orden de trabajo. El soldador recibió un citatorio y lo multaron por violar los procedimientos de seguridad establecidos. Un requisito era purgar con vapor a con-

[7] N. I. Sax y R. J. Lewis, *Hazardous Chemicals Desk Reference*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, p. 681.

ciencia el tanque después de vaciarlo. ¿Cuál es el propósito de este requerimiento? ¿Para qué purgar y por qué utilizar vapor en vez de aire?) ¿Qué otras precauciones deberían tomarse para asegurar que el soldador no corre ningún peligro?

6.25. Un adulto respira cerca de 12 veces por minuto, inhalando casi 500 mL por vez. En los pulmones se intercambian oxígeno y dióxido de carbono. La cantidad de nitrógeno exhalada es igual a la inhalada y la fracción molar de nitrógeno en el aire exhalado es 0.75. El aire exhalado está saturado con vapor de agua a la temperatura corporal, 37°C. Estime el incremento en la velocidad de pérdida de agua (g/día) cuando una persona que respira aire a 23°C y humedad relativa de 50% entra a un avión donde la temperatura también es 23°C, pero la humedad relativa es 10%.

6.26. La recuperación y reutilización de solventes orgánicos (en lugar de descargarlos en corrientes de desecho), forma parte importante de la operación de la mayoría de las plantas químicas. La magnitud de estos esfuerzos de recuperación puede ser abrumadora: en años recientes la Eastman Chemical Company usó 3.6 billones de libras de solventes y recuperó 3.5 billones de libras (97%). La instalación de un sistema para recuperar acetona le costó a Eastman $26 millones de dólares, pero redujo las emisiones de acetona en 50% en la división responsable de la mayor parte de las mismas.[8]

En un proceso para recuperar acetona, una corriente de gas que contiene 20.0 mol% de acetona y el resto de nitrógeno sale de la planta química a 90°C y 1 atm. La corriente se enfría a presión constante en un condensador, permitiendo que parte del vapor de acetona se recupere como líquido. El nitrógeno y la acetona sin condensar se descargan a la atmósfera.

(a) Señale dos beneficios principales de recuperar la acetona.
(b) Se dispone de dos líquidos de enfriamiento —agua de una torre de enfriamiento a 20°C y un refrigerante a −35°C. (A esta última temperatura la presión de vapor de la acetona es casi cero). Calcule, para cada fluido, el porcentaje de recuperación de acetona [(moles de acetona condensados/moles de acetona alimentados al condensador) × 100%] suponiendo que la temperatura del condensador es igual a la del refrigerante.
(c) ¿Qué más necesitaría saber para decidir qué refrigerante emplear?
(d) En un sistema real, la temperatura del condensador nunca sería tan baja como la temperatura inicial del líquido de enfriamiento. ¿Por qué no? (*Sugerencia:* en un condensador el calor se transfiere del fluido de proceso al refrigerante). Explique cómo afectaría este hecho el porcentaje de recuperación de solvente.

6.27. En un día cálido de verano la temperatura es de 35°C, la presión barométrica es 103 kPa, y la humedad relativa 90%. Un acondicionador de aire jala aire del exterior, lo enfría a 20°C y lo arroja a razón de 12,500 L/h. Calcule la velocidad de condensación de la humedad (kg/h) y la velocidad de flujo volumétrico del aire que se toma del exterior.

6.28. Un acondicionador de aire está diseñado para traer 10,000 ft^3/min de aire de afuera (90°F, 29.8 in Hg, y 88% de humedad relativa) a 40°F, condensar una porción del vapor de agua y recalentarlo para liberarlo a una habitación a 65°F. Calcule la velocidad de condensación (galones H_2O/min) y la velocidad de flujo volumétrico del aire que sale a la habitación. (*Sugerencia:* en el diagrama de flujo, trate al enfriamiento-condensación y al recalentamiento como pasos distintos del proceso.)

6.29. El aire de un edificio debe mantenerse a 25°C y 55% de humedad relativa haciendo pasar el aire del exterior por un aspersor de agua. El aire entra a la cámara de aspersión a 32°C y 70% de humedad relativa, sale de la cámara enfriado y saturado con vapor de agua y después se recalienta a 25°C. Estime la temperatura del aire que sale de la cámara de aspersión y el agua (kg) añadidos o eliminados (especifique cuál de ellos), por cada kilogramo de aire seco procesado.

6.30. El **higrómetro** se utiliza para medir el contenido de humedad del aire. La calibración del instrumento produce una línea recta en una gráfica semilogarítmica de y, la fracción molar de agua en el aire (escala logarítmica) contra H, y la lectura del instrumento (escala lineal).

El aire de una habitación se carga en la celdilla de la muestra del higrómetro un día en que la temperatura es 22°C, la presión barométrica es 1.00 atm y la humedad relativa es 40%. La lectura resultante en el medidor es $H = 5.0$. Después, hace una segunda lectura calentando el agua a 50°C en un matraz sellado que contiene aire. Se deja equilibrar el sistema a una presión de 839 mm Hg con el líquido aún presente en el matraz; se toma una muestra del aire que está sobre el líquido y se inyecta en la celdilla de la muestra (la cual se calentó para evitar la condensación). La lectura del medidor en este caso es $H = 48$.

[8]Reporte de prevención de la contaminación química de la Chemical Manufacturers Association. A Chemical Industry Progress Report (1988-1992), Responsible Care-A Public Commitment.

(a) Determine la expresión para y en función de H.

(b) Suponga que desea acondicionar aire a 35°C y 1 atm para producir aire a 22°C, 1 atm y 40% de humedad relativa. El acondicionador enfría primero el aire, condensando la cantidad necesaria de agua, y luego recalienta el aire restante hasta 22°C. Una muestra del aire exterior se inyecta en la celdilla del higrómetro, y la lectura resultante es $H = 30$. Calcule la temperatura a la cual debe enfriarse el aire antes de recalentarlo y determine la cantidad de agua que se condensa en kg/m^3 de aire acondicionado producido.

***6.31.** La recuperación por condensación del vapor de un solvente a partir de una corriente de gas puede lograrse enfriando el gas, comprimiéndolo o combinando ambas operaciones. A mayor presión, menor es el enfriamiento requerido.

(a) Una mezcla gaseosa a presión P_0 y temperatura T_0 se alimenta al proceso de recuperación. La mezcla contiene un vapor condensable y varios gases no condensables, por lo cual tiene un punto de rocío de T_{d0}. Se condensará una fracción f del vapor. La presión de vapor $p^*(T)$ del componente condensable puede expresarse como función de la temperatura con la ecuación de Antoine. Dibuje y marque un diagrama de flujo para una velocidad de alimentación de gas de $\dot{n}_0$. Después derive la siguiente relación para la presión final del condensador en términos de la temperatura final T_f y las condiciones específicas de alimentación y recuperación fraccionaria de solvente:

$$P_f = \frac{p^*(T_f)[1 - f\,p^*(T_{d0})/P_0]}{(1-f)p^*(T_{d0})/P_0}$$

(b) El costo del equipo de refrigeración y el compresor puede estimarse mediante las siguientes fórmulas empíricas[9]

$$C_{refr}\text{ (\$/kmol gas de alimentación)} = 2000 + 27(\Delta T)^2$$
$$C_{comp}\text{ (\$/kmol gas de alimentación)} = 4500 + 5.58(\Delta P)$$

donde $\Delta T(°C) = T_f - T_0$ y $\Delta P(\text{mm Hg}) = P_f - P_0$. Su tarea es preparar una hoja de cálculo para estimar el costo de operación de un proceso en el cual se recupera etilbenceno de una mezcla de etilbenceno-nitrógeno gaseoso. La hoja de cálculo debe tener la forma siguiente:

Condensación de etilbenceno a partir de nitrógeno											
Constantes de Antoine para el etilbenceno											
A =	6.95719										
B =	1424.26										
C =	213.206										
Corrida	T0	P0	Td0	f	Tf	p*(Td0)	p*(Tf)	Pf	Crefr	Ccomp	Ctot
1	50	765	40	0.95	45	21.493	27.62	19137	2675	107013	109688
2	50	765	40	0.95	40						
3	50	765	40	0.95	35						
4	50	765	40	0.95	45						

Introduzca los valores en las seis primeras columnas de la primera fila de la tabla de 12 columnas (1, 50,..., 45) y escriba las fórmulas en las siguientes seis columnas (incluyendo $C_{tot} = C_{refr} + C_{comp}$).

---

*Problema de computadora.

[9]Estas fórmulas son ficticias. Encontrará fórmulas reales para estimar costos en numerosos libros, incluyendo M. S. Peters y K. D. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 4a. ed. Mc-Graw-Hill, Nueva York; W. D. Seider, J. D. Seader y D. R. Lewin, *Process Design Principles*, John Wiley & Sons, Nueva York; y G. D. Ulrich, *A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics*, John Wiley & Sons, Nueva York.

La fila que se muestra arriba para la Corrida 1 contiene los resultados para un gas de alimentación a 50°C y 765 mm Hg, con punto de rocío de 40°C, de donde debe recuperarse 95% del etilbenceno enfriando la mezcla a 45°C. El producto muestra que la mezcla debe comprimirse a 19,137 mm Hg para lograr la recuperación deseada, y que el costo de la refrigeración y la compresión y el costo total ($/kmol gas alimentado) sean, cada uno, de $2675, $107,013 y $109,688.

Una vez construida la hoja de cálculo y duplicados los resultados recién descritos para la Corrida 1, (i) copie esa fila en las tres filas siguientes y modifique los valores de las primeras seis columnas para duplicar los que se muestran arriba; (ii) deje las corridas 2 y 3 como están; y (iii) en la Corrida 4 varíe el valor de T_f para encontrar la temperatura y la presión finales más costo-efectivas para las condiciones de alimentación y la recuperación fraccionaria dadas, señalando lo que ocurre con P_f, C_{refr}, C_{comp} y C_{tot} al llevar a cabo su estudio.

(c) Use los resultados de las corridas 1-3 para deducir el efecto de reducir la temperatura final sobre la presión necesaria para lograr una recuperación fraccionaria específica de etilbenceno. Explique por qué tiene sentido este resultado.

(d) Resuma el efecto de T_f sobre los costos de refrigeración y compresión, y explique por qué el costo total tiene un mínimo.

6.32. Una corriente de gas que contiene 40.0 mol% de hidrógeno, 35.0% de monóxido de carbono, 20.0% de dióxido de carbono y 5.0% de metano, se enfría de 1000°C a 10°C a presión absoluta constante de 35.0 atm. El gas entra al enfriador a 120 m^3/min y al salir de él se alimenta a un absorbedor, donde entra en contacto con metanol líquido refrigerado. El metanol se alimenta al absorbedor a una velocidad de flujo molar 1.2 veces mayor que la del gas de entrada y se absorbe casi todo el CO_2, 98% del metano y ningún otro componente del gas de alimentación. El gas que sale del absorbedor, que está saturado con metanol a −12°C, se alimenta a un gasoducto exterior.

(a) Calcule la velocidad de flujo volumétrico del metanol que entra al absorbedor (m^3/min) y la velocidad de flujo molar del metanol en el gas que sale del absorbedor. *No suponga comportamiento de gas ideal al realizar los cálculos de PVT.*

(b) ¿Cuál sería un uso posible del gas producido? ¿Por qué es deseable retirar el CO_2 del gas antes de alimentarlo a la tubería?

6.33. Se usa un secador de aire caliente para reducir el contenido de humedad de 1500 kg/min de pulpa húmeda de madera, de 0.75 kg H_2O/kg de pulpa seca a 0.15% por peso de H_2O. Se toma aire de la atmósfera a 28°C, 760 mm Hg y 50% de humedad relativa, se envía a través de un soplador-calentador, y luego se alimenta al secador. El aire sale del secador a 80°C y 10 mm Hg (manométrica). Una muestra del aire de salida se introduce en una cámara que contiene un espejo, donde se enfría con lentitud manteniendo la presión manométrica a 10 mm Hg. Se observa que el espejo se empaña a una temperatura de 40.0°C. Calcule la masa de agua que se elimina de la pulpa (kg/min) y la velocidad de flujo volumétrico del aire que entra al sistema (m^3/min).

6.34. Un cuero mojado con 61% de agua entra a un secador continuo de túnel y sale a razón de 485 lb_m/h, conteniendo 6.0% de agua. Se introduce al secador aire seco a 140°F y 1 atm, y el aire de salida está a 130°F y 1 atm, con humedad relativa de 50%. Calcule la velocidad a la cual entra el cuero húmedo al secador y la velocidad de flujo volumétrico del aire de entrada (ft^3/h).

6.35. El *n*-hexano se utiliza para extraer aceite del frijol de soya. El residuo sólido de la unidad de extracción, que contiene 0.78 kg de hexano líquido/kg de sólidos secos, se pone en contacto en un secador con nitrógeno que entra a 85°C. Los sólidos salen del secador conteniendo 0.05 kg de hexano líquido/kg de sólidos secos, y el gas sale de dicho secador a 80°C y 1.0 atm, con saturación relativa de 70%. A continuación, el gas se alimenta a un condensador donde se comprime a 5.0 atm y se enfría a 28°C, permitiendo así la recuperación de parte del hexano como condensado.

(a) Calcule la recuperación fraccionaria del hexano (kg condensado/kg alimentado en sólidos húmedos).

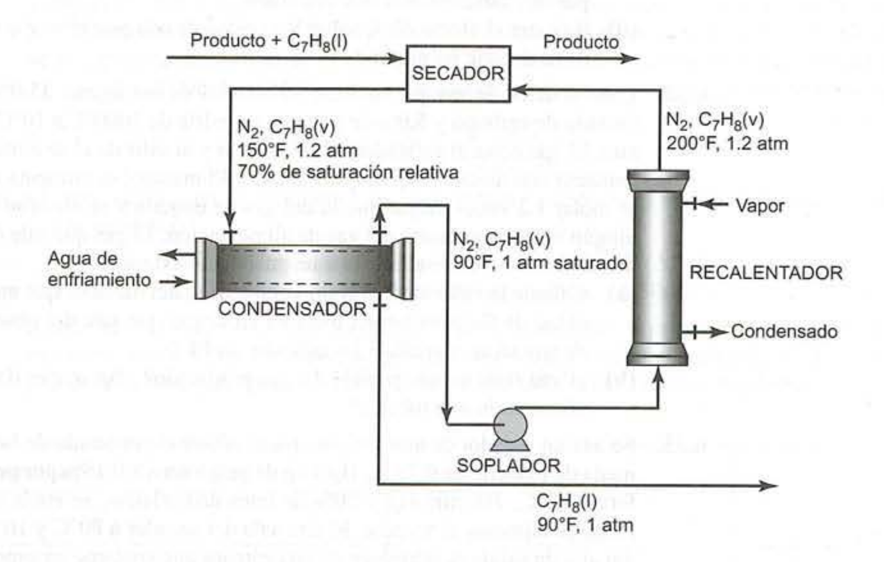
(b) Se hace una propuesta para separar la corriente de gas que sale del condensador, combinando 90% de ella con nitrógeno fresco, calentando la corriente combinada a 85°C y recirculándola ya caliente hacia la entrada del secador. ¿Qué fracción del nitrógeno requerido en el proceso del inciso (a) se ahorraría al introducir la recirculación? ¿En qué gastos se incurriría al introducir la recirculación?

6.36. En la etapa final del proceso de fabricación de un producto orgánico sólido, éste se limpia con tolueno líquido y después se seca en un proceso cuyo diagrama de flujo se muestra en la página siguiente.[10]

[10]Adaptado de *Professional Engineering Examinations*, vol. 1 (1965-1971), National Council of Engineering Examiners, p. 60.

El producto húmedo entra al secador a una valocidad de 300 lb_m/h y contiene 0.200 lb_m de tolueno/lb_m de sólidos secos. Una corriente de nitrógeno a 200°F, 1.2 atm y que contiene una pequeña cantidad de vapor de tolueno también entra al secador. (Una temperatura mayor provocaría que el producto se ablandara y degradara.) El calor se transfiere en el secador del gas a los sólidos húmedos, ocasionando que la mayor parte del tolueno se evapore. El producto final contiene 0.020 lb_m de tolueno/lb_m de sólidos secos. El gas sale del secador a 150°F y 1.2 atm con una saturación relativa de 70% y pasa por un condensador con refrigeración por agua. Las corrientes de gas y líquido salen del condensador en equilibrio a 90°F y 1 atm. El gas se recalienta a 200°F y se regresa al secador.

(a) Explique este proceso en forma breve y con sus propias palabras. Incluya en la explicación el propósito del condensador y el recalentador de nitrógeno, y un posible motivo para usar nitrógeno en vez de aire como gas de recirculación. ¿Qué piensa que le ocurre al tolueno líquido que sale del condensador?



(b) Calcule las composiciones (fracciones molares de los componentes) de las corrientes de gas que entran y salen del secador, y la velocidad de circulación del nitrógeno seco (lb_m/h) y la velocidad de flujo volumétrico del gas que entra al secador (ft^3/h).

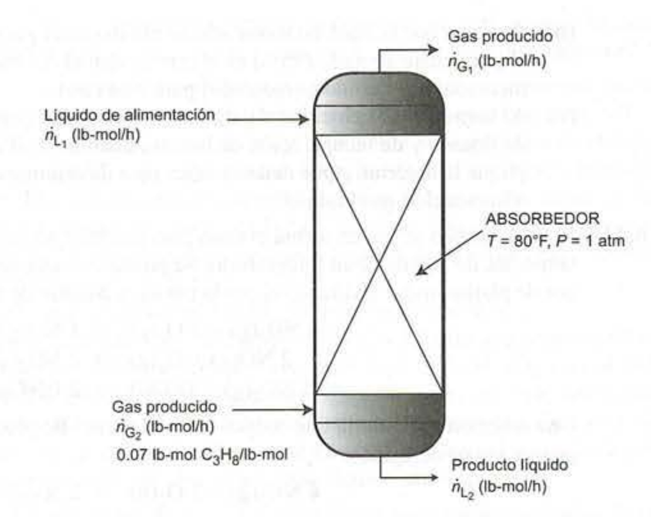
6.37. Se quema *n*-hexano con exceso de aire. Un análisis del gas que se produce da la siguiente composición molar en *base seca:* 6.9% CO_2, 2.1% CO, y 0.265% de C_6H_{14}(+O_2 y N_2). El gas de combustión emerge a 760 mm Hg. Calcule el porcentaje de conversión del hexano, el porcentaje de aire en exceso que se alimenta al quemador y el punto de rocío del gas de combustión, considerando al agua como la única especie condensable.

6.38. Un gas combustible que contiene metano y etano se quema con aire en un horno, produciendo un gas de combustión a 300°C y 105 kPa (absolutas). El gas de combustión contiene CO_2 a presión parcial de 80 mm Hg y no contiene CO, O_2, metano ni etano. Calcule la fracción molar de metano en el combustible y la temperatura de punto de rocío del gas de combustión.

6.39. Una mezcla de propano y butano se quema con aire. El análisis parcial del gas de combustión produce los siguientes porcentajes en volumen en base seca: 0.0527% C_3H_8, 0.0527% C_4H_{10}, 1.48% CO y 7.12% de CO_2. El gas de combustión está a presión absoluta de 780 mm Hg y el punto de rocío del gas es 46.5°C. Calcule la composición molar del combustible.

6.40. Un parámetro importante del diseño de absorbedores de gas es la relación entre la velocidad de flujo del líquido de alimentación respecto a la alimentación gaseosa. Entre menor es el valor de dicha relación, menor es el costo del solvente necesario para procesar una cantidad dada de gas, pero el absorbedor debe ser más alto para lograr una separación específica.

Se recupera propano de una mezcla de 7 mol% de propano-93% de nitrógeno poniendo la mezcla en contacto con *n*-decano líquido. Una cantidad insignificante de decano se vaporiza en el proceso y se absorbe 98.5% del propano que entra a la unidad.

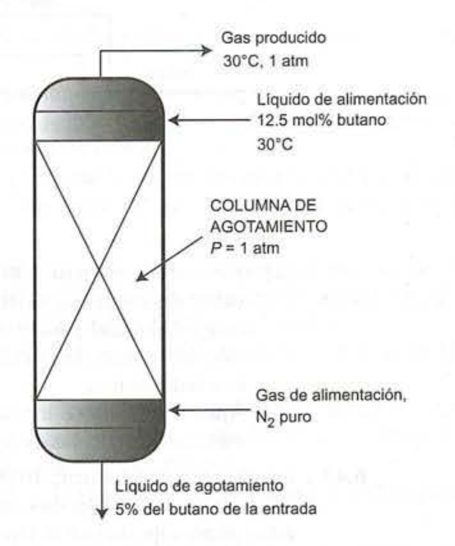


(a) La fracción molar de propano más alta posible en el líquido de salida sería aquella en equilibrio con la fracción molar de propano en el gas de entrada (condición que requeriría de una columna de altura infinita). Utilice el diagrama de Cox (figura 6.1-4) y la ley de Raoult para relacionar las fracciones molares de propano en el gas de entrada y el líquido de salida, y calcule la proporción ($\dot{n}_{L_1}/\dot{n}_{G_2}$) correspondiente a esta condición limitante.

(b) Suponga que la relación real de alimentación ($\dot{n}_{L_1}/\dot{n}_{G_2}$) es 1.2 veces el valor calculado en el inciso (a) y el porcentaje absorbido del propano de entrada es el mismo (98.5%). Calcule la fracción molar de propano en el líquido de salida.

(c) ¿Cuáles serían los costos y beneficios asociados con el incremento de ($\dot{n}_{L_1}/\dot{n}_{G_2}$) desde su valor mínimo [aquél calculado en el inciso (a)]? ¿Qué necesitaría saber para determinar el valor más costo-efectivo de esta relación?

6.41. Una corriente de líquido que consta de 12.5 mol% de *n*-butano y el balance de un hidrocarburo pesado no volátil se alimenta a la parte superior de una columna de agotamiento, donde se pone en contacto con una corriente de nitrógeno de flujo ascendente. El líquido residual sale por la parte inferior de la columna y contiene todo el hidrocarburo pesado, 5% del butano que entra a la columna y una cantidad insignificante de nitrógeno disuelto.



(a) La fracción molar más alta posible de butano en el gas de salida sería aquella en equilibrio con el butano en el líquido de entrada (condición que requeriría de una columna de altura infinita para lograrse). Use la ley de Raoult para relacionar las fracciones molares de butano en el líquido de entrada y en el gas de salida y calcule la proporción molar de la corriente de alimentación (mol gas alimentado/mol líquido alimentado) correspondiente a esta condición limitante.

(b) Suponga que la fracción molar real de butano en el gas de salida es 80% del valor teórico máximo y el porcentaje agotado (95%) es el mismo que el del inciso (a). Calcule la proporción (mol gas alimentado/mol líquido alimentado) para este caso.

(c) Al aumentar la velocidad de alimentación de nitrógeno para una velocidad dada de alimentación de líquido y de recuperación de butano, disminuye el costo del proceso y lo aumenta de otra. Explique lo anterior. ¿Qué debería saber para determinar el valor más costo-efectivo de la relación de alimentación gas/líquido?

6.42. El ácido nítrico se usa en forma extensa para producir nitratos inorgánicos y orgánicos, para diversos tratamientos de metales y en fotograbado. Se produce oxidando amoniaco a óxido nítrico sobre un catalizador de platino-rodio, oxidando el óxido nítrico a dióxido de nitrógeno y disolviendo el NO_2 en agua:

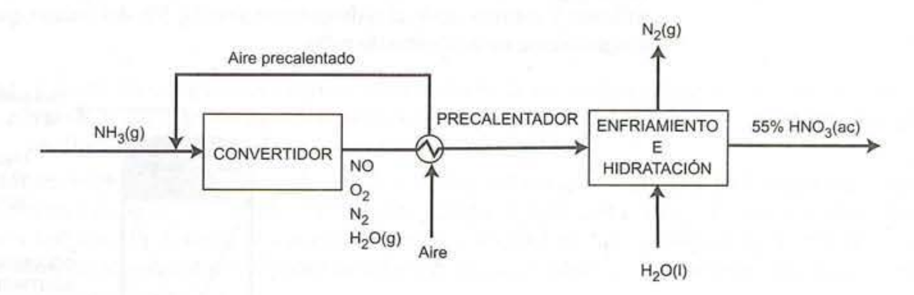
$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$
$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$
$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g)$$

Una reacción secundaria que reduce el rendimiento de producto es la oxidación del amoniaco a nitrógeno y vapor de agua:

$$4\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ N_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

El vapor de amoniaco saturado, producido al vaporizar amoniaco líquido puro a 820 kPa absolutas, se mezcla con una cantidad estequiométrica de aire y la corriente combinada entra a un convertidor. Antes de mezclarse con el amoniaco, el aire se comprime y se hace pasar a través de un precalentador. Entra al compresor a 30°C y 1 atm con humedad relativa de 50%, e intercambia calor en el precalentador con los gases que salen del convertidor. La cantidad de oxígeno en la alimentación es la cantidad que se requiere en teoría para transformar todo el amoniaco en HNO_3.

En el convertidor, el amoniaco reacciona en su totalidad y 97% forma NO y el balance forma N_2. En el breve tiempo durante el cual la mezcla de reacción está en presencia del catalizador (menos de 0.001 s), se forma una cantidad insignificante de NO_2. El gas producido se somete a una serie de pasos de enfriamiento e hidratación, en los cuales el NO se oxida por completo a NO_2, que a su vez se combina con agua (parte de la cual se encuentra en el gas producido y el resto se agrega), para formar una solución al 55% por peso de ácido nítrico acuoso. El NO formado en esta última reacción se reoxida y el NO_2 agregado se hidrata para formar aún más HNO_3. Puede considerarse que el gas producido en el proceso contiene sólo N_2 y O_2. El siguiente es un diagrama de flujo simplificado del proceso.



(a) Tomando como base 100 mol de amoniaco alimentados al proceso, calcule (i) el volumen (m^3) del vapor de amoniaco y del aire alimentado al proceso, usando la ecuación de estado del factor de compresibilidad para el cálculo del amoniaco, (ii) los moles y la composición molar del gas que sale del convertidor, y (iii) la alimentación necesaria de agua líquida (m^3) en el paso de enfriamiento e hidratación.

(b) Ajuste la escala de los resultados calculados en el inciso (a) a una nueva base de 1000 toneladas métricas producidas de solución de ácido nítrico al 55%.

6.43. Un gas seco que contiene 10.0% de NH_3 por volumen, se pone en contacto con agua a 10°C y 1 atm en un contactor de burbuja de una etapa. Se puede considerar que las corrientes del líquido efluente y el gas están en equilibrio entre sí. Una pequeña corriente de extracción lateral tomada del líquido efluente se alimenta a un densitómetro continuo, el cual indica que la densidad del líquido es 0.9534 g/mL.

(a) Utilice los datos tabulados del *Manual de Perry* (pp. 2-85, 2-87 y 2-99),[11] y estime el porcentaje de amoniaco en la alimentación que se retira del contactor.

[11]R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

(b) ¿Por qué es importante mantener la corriente de derivación y la cámara del densitómetro a una temperatura conocida, igual o menor a la temperatura del contactor?

6.44. El trióxido de azufre (SO_3) se disuelve y reacciona con agua formando una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). El vapor en equilibrio con la solución contiene tanto SO_3 como H_2O. Si se agrega suficiente SO_3, toda el agua reacciona y la solución se transforma en H_2SO_4 puro. Si se añade aún más SO_3, éste se disuelve para formar una solución de SO_3 en H_2SO_4 llamada **óleum** o **ácido sulfúrico fumante**. El vapor en equilibrio con el óleum es SO_3 puro. Un óleum al 20% contiene, por definición, 20 kg de SO_3 disueltos y 80 kg de H_2SO_4 por cada 100 kilogramos de solución. De manera alterna, la composición del óleum puede expresarse como % de SO_3 por masa, considerando que los constituyentes del óleum son SO_3 y H_2O.

(a) Pruebe que un óleum al 15.0% contiene 84.4% de SO_3.

(b) Suponga que una corriente de gas a 40°C y 1.2 atm que contiene 90 mol % de SO_3 y 10% de N_2, se pone en contacto con una corriente líquida de H_2SO_4 (ac) al 98% por peso, produciéndose óleum al 15% a la salida de la torre. Los datos de equilibrio tabulados indican que la presión parcial del SO_3 en equilibro con este óleum es 1.15 mm Hg. Calcule (i) la fracción molar de SO_3 en el gas de salida si éste último está en equilibrio con el producto líquido a 40°C y 1 atm, y (ii) la proporción (m^3 gas alimentado)/(kg líquido alimentado).

6.45. Indique si usaría la ley de Raoult o la de Henry para realizar cálculos de equilibrio vapor-líquido para cada componente de las siguientes mezclas líquidas: (a) agua y nitrógeno disuelto; (b) hexano, octano y decano; y (c) agua mineral o cualquier otra bebida carbonatada.

6.46. Un gas que contiene nitrógeno, benceno y tolueno está en equilibrio con una mezcla líquida de 40 mol% de benceno-60 mol% de tolueno a 100°C y 10 atm. Estime la composición de la fase gaseosa (fracciones molares) usando la ley de Raoult.

6.47. Utilice la ley de Raoult o la de Henry (la que considere más adecuada), para cada sustancia y calcule la presión y la composición de la fase gaseosa (fracciones molares) de un sistema que contiene un líquido formado por 0.3 mol% de N_2 y 99.7 mol% de agua en equilibrio con nitrógeno gaseoso y vapor de agua a 80°C.

6.48. La presión de un recipiente que contiene metano y agua a 70°C es 10 atm. A la temperatura dada, la constante de la ley de Henry para el metano es 6.66×10^4 atm/fracción molar. Estime la fracción molar del metano en el líquido.

6.49. Cuando el aire (≈ 21 mol% de O_2, 70 mol% de N_2) entra en contacto con 1000 cm^3 de agua líquida a la temperatura corporal, 36.9°C y 1 atm absoluta, cerca de 14.1 cm^3 estándar [cm^3 (TPE)] de gas se absorben en el agua en el equilibrio. El análisis subsecuente del líquido revela que 33.4 mol% del gas disuelto es oxígeno y que el balance es nitrógeno.

(a) Estime los coeficientes de la ley de Henry (atm/fracción mol) para el oxígeno y el nitrógeno a 36.9°C.

(b) Un adulto absorbe cerca de 0.4 g de O_2/min en la sangre que fluye por sus pulmones. Suponiendo que la sangre se comporte como agua y llegue a los pulmones sin oxígeno, estime la velocidad de flujo de sangre hacia los pulmones en L/min.

(c) La velocidad real de flujo de sangre hacia los pulmones es de casi 5 L/min. Identifique las suposiciones realizadas en los cálculos del inciso (b) que quizá ocasionen una discrepancia entre el flujo sanguíneo calculado y el real.

6.50. El **coeficiente de solubilidad** de un gas puede definirse como el número de centímetros cúbicos (TPE) de gas que se disuelven en 1 cm^3 de un solvente a presión parcial de 1 atm. El coeficiente de solubilidad del CO_2 en agua a 20°C es 0.0901 cm^3 CO_2(TPE)/cm^3 H_2O(l).

(a) Calcule la constante de la ley de Henry en atm/fracción molar para CO_2 en H_2O a 20°C a partir del coeficiente de solubilidad dado.

(b) ¿Cuántos gramos de CO_2 podrán disolverse en una botella de agua mineral de 12 oz a 20°C si el gas sobre el refresco es CO_2 puro a presión manométrica de 2.5 atm (1 litro = 33.8 onzas fluidas)? Suponga que las propiedades del líquido son las del agua.

(c) ¿Qué volumen ocuparía el CO_2 disuelto si se liberara de la solución a la temperatura y presión corporales, 37°C y 1 atm?

6.51. El contenido de dióxido de azufre de un gas de combustión se vigila haciendo pasar una corriente de muestra del gas a través de un analizador de SO_2. La lectura de éste es 1000 ppm SO_2 (partes por millón en base molar). La muestra de gas sale del analizador a una velocidad de 1.50 L/min a 30°C y 10.0 mm Hg manométricos y se burbujea a través de un tanque que contiene 140 litros de agua pura en el inicio. En el burbujeador, el SO_2 se absorbe y el agua se evapora. El gas que sale del burbujeador está

en equilibrio con el líquido de este último a 30°C y 1 atm absoluta. El contenido de SO_2 del gas que sale del burbujeador se vigila en forma periódica con el analizador de SO_2, y cuando alcanza 100 ppm de SO_2 se reemplaza el agua del burbujeador por 140 litros de agua fresca.

(a) Especule sobre las razones por las cuales el gas de la muestra no se descarga en forma directa a la atmósfera después de salir del analizador. Suponiendo que el equilibrio entre el SO_2 en el gas y el SO_2 disuelto siga la ley de Henry, explique por qué el contenido de SO_2 en el gas que sale del burbujeador aumenta con el tiempo. ¿A qué valor se acercaría si nunca se reemplazara el agua? Explique su respuesta. (La palabra "solubilidad" debe aparecer en su explicación.)

(b) Emplee los siguientes datos para soluciones acuosas de SO_2 a 30°C[12] para estimar la constante de la ley de Henry en unidades de mm Hg/fracción molar:

g SO_2 disuelto/100 g $H_2O(l)$	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
p_{SO_2} (mm Hg)	0.0	42	85	129	176

(c) Estime la concentración de SO_2 en la solución del burbujeador (mol SO_2/litro), los moles totales de SO_2 disueltos y la composición molar del gas que sale del burbujeador (fracciones molares de aire, SO_2 y vapor de agua) en el momento en que es necesario cambiar la solución del tanque. Haga las siguientes suposiciones:

- Las corrientes de alimentación y de salida se comportan como gases ideales.
- El SO_2 disuelto se distribuye de manera uniforme en todo el líquido.
- El volumen de líquido permanece esencialmente constante, en 140 litros.
- La cantidad de agua perdida por evaporación es lo bastante pequeña para considerar que los moles totales de agua en el tanque son constantes.
- La distribución de SO_2 entre el gas de salida y el líquido del recipiente en cualquier instante del tiempo sigue la ley de Henry y la distribución del agua sigue la ley de Raoult (suponga que $X_{H_2O} \approx 1$).

(d) Sugiera cambios en las condiciones y la solución de depuración que permitan eliminar una mayor cantidad de SO_2 del gas de alimentación.

6.52. Una corriente de vapor que contiene 65 mol% de estireno y 35 mol% de tolueno se encuentra en equilibrio con una mezcla líquida de estas dos mismas especies. La presión del sistema es 150 mm Hg absolutas. Emplee la ley de Raoult para estimar la composición del líquido y la temperatura del sistema.

6.53. Un gas que contiene nitrógeno, benceno y tolueno está en equilibrio con un líquido formado por 35 mol% de benceno y 65 mol% de tolueno a 85°C y 10 atm. Estime la composición del gas (fracciones molares) empleando la ley de Raoult y suponiendo comportamiento ideal del gas.

6.54. Una mezcla líquida que contiene 50 mol% de propano, 30% de *n*-butano y 20% de isobutano se almacena en un recipiente rígido a 77°F. La presión de trabajo máxima permisible del recipiente es 200 psig. El espacio por encima del líquido sólo contiene vapores de los tres hidrocarburos.

(a) Demuestre que el recipiente es seguro en este momento, usando la ley de Raoult y el diagrama de Cox (figura 6.1-4) en sus cálculos.

(b) Obtenga un estimado burdo de la temperatura por arriba de la cual se excedería la presión máxima permisible. Comente si el recipiente es adecuado para almacenar la mezcla mencionada.

6.55. Un sistema cerrado contiene una mezcla equimolar de *n*-pentano e isopentano.

(a) Suponga que el sistema es líquido en su totalidad al principio, a 120°C y alta presión, y que ésta última se reduce poco a poco a temperatura constante. Estime la presión a la cual se formará la primera burbuja de vapor y aquella a la que se evaporará la última gota de líquido. Calcule, además, las composiciones del líquido y el vapor (fracciones molares) bajo ambas condiciones. (*Sugerencia:* emplee una hoja de cálculo.)

(b) Ahora suponga que el sistema se inicia como vapor a 1200 mm Hg manométricos y alta temperatura, y que ésta se reduce en forma gradual a presión constante. Estime la temperatura a la cual se formará la primera gota de líquido y aquella a la cual se condensará la última burbuja de vapor. Calcule, además, las composiciones de líquido y del vapor (fracciones molares) bajo ambas condiciones.

6.56. Se burbujea nitrógeno a través de una mezcla líquida que contiene, en un inicio, cantidades equimolares de benceno y tolueno. La presión del sistema es 3 atm y su temperatura 80°C. La velocidad de flu-

[12] R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry Chemical Engineer's Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, p. 2-77.

jo del nitrógeno es 10.0 litros estándar por minuto. El gas que sale del burbujeador está saturado con vapores de benceno y tolueno.

(a) Estime la velocidad inicial (mol/min) a la cual salen del burbujeador el benceno y el tolueno.

(b) ¿Cómo variarán con el tiempo las fracciones molares de benceno y tolueno en el líquido (aumentan, disminuyen o permanecen constantes)? Explique su respuesta.

(c) ¿Cómo variarán con el tiempo las fracciones molares de benceno y tolueno en el gas de salida (aumentan, disminuyen, permanecen constantes)? Explique su respuesta.

6.57. Calcule lo siguiente:

(a) La temperatura de punto de burbuja de una mezcla equimolar de *n*-hexano y *n*-heptano líquidos a 1.0 atm y la composición (fracciones molares) del vapor en equilibrio con esta mezcla.

(b) La temperatura de punto de rocío de una mezcla de gas cuya composición molar es 30% de *n*-hexano, 30% de *n*-heptano y 40% de aire a 1.0 atm y la composición (fracciones molares) del líquido en equilibrio con esta mezcla.

***6.58.** Una mezcla líquida contiene N componentes (N puede ser cualquier número de 2 a 10) a una presión P(mm Hg). La fracción molar del i-ésimo componente es x_i ($i = 1, 2,..., N$), y la presión de vapor de ese componente está dada por la ecuación de Antoine (vea la tabla B.4) con las constantes A_i, B_i y C_i. La ley de Raoult es aplicable a cada componente.

(a) Escriba las ecuaciones que usaría para calcular la temperatura de punto de burbuja de la mezcla terminando con una ecuación de la forma $f(T) = 0$. (El valor de T que satisface esta ecuación es la temperatura del punto de burbuja.) Después escriba las ecuaciones para las fracciones molares de los componentes $y_1, y_2,..., y_N$) en la primera burbuja que se forma, suponiendo que ahora se conoce la temperatura.

(b) Prepare una hoja de cálculo para realizar los cálculos del inciso (a). Dicha hoja debe incluir una línea de título y dos tablas: la primera debe contener las constantes de la ecuación de Antoine y la presión total, y la segunda debe incluir columnas para las fracciones molares de la fase líquida, los valores supuestos de temperatura de punto de burbuja y cualquier cantidad intermedia generada en el cálculo de dicho punto (p. ej., las presiones de vapor a las temperaturas supuestas), la función $f(T)$ y los valores de las fracciones molares de la fase de vapor. Introduzca los valores de A_i, B_i, C_i, P y x_i para cada especie de la mezcla, suponga un valor para T, y escriba las fórmulas para las otras variables en la hoja de cálculo, incluyendo f. Después determine la temperatura del punto de burbuja usando la herramienta *goalseek* (o simple prueba y error) y encuentre el valor de T para el cual $f = 0$. Pruebe su programa calculando las temperaturas del punto de burbuja y las composiciones del vapor para líquidos a 760 mm Hg que contengan: (i) 22.6 mol% de benceno, 44.3 mol% de etilbenceno y el balance de tolueno; (ii) 44.3 mol% de benceno, 22.6% de etilbenceno y el balance de tolueno; y (iii) 22.6 mol% de benceno, 22.6% de etilbenceno y el balance de tolueno. Explique brevemente por qué tienen sentido las variaciones en la temperatura del punto de burbuja en estos tres casos.

(c) Escriba un programa de computación para llevar a cabo los cálculos del inciso (b) y pruébelo usando los mismos tres casos. Para calcular la temperatura del punto de burbuja evalúe f para el primer valor supuesto de T y después varíe T por incrementos de $\pm$ 5°C, hasta que el valor de f cambie de signo respecto a su valor inicial. Use los dos valores de T para los cuales los valores correspondientes de f abarquen 0 como punto inicial en un cálculo por el método *regula-falsi* (Apéndice A.2c), y deténgase cuando $|f(T)| < 1.0 \times 10^{-4}$.

6.59. Una mezcla de vapor de *n*-butano (B) y de *n*-hexano (H) contiene 50.0 mol% de butano a 120°C y 1.0 atm. Una corriente de esta mezcla que fluye a una velocidad de 150.0 L/s se enfría y comprime, haciendo que parte, aunque no todo, el vapor se condense. (Considere este proceso como una operación de una unidad.) Las corrientes de productos líquido y de vapor emergen del proceso en equilibrio a T(°C) y 1100 mm Hg. El producto en fase vapor contiene 60.0 mol% de butano.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo. Haga un análisis de grados de libertad para demostrar que se cuenta con suficiente información para determinar la temperatura final requerida (T), la composición del producto líquido (fracciones molares de los componentes) y las velocidades de flujo molar de los productos líquido y de vapor con la información que se da y las expresiones de Antoine para las presiones de vapor $p^*_B(T)$ y $p^*_H(T)$. *Sólo identifique las ecuaciones —p. ej., el balance molar para el butano o la ley de Raoult para el hexano— pero aún no las escriba.*

(b) Escriba en orden las ecuaciones que emplearía para determinar las cantidades mencionadas en el inciso (a) y también la fracción de condensación del hexano (mol H condensado/mol H alimentado). En cada ecuación, encierre en un círculo la variable que despejaría. No haga álgebra ni cálculos.

*Problema de computadora.

(c) Complete los cálculos a mano o con un programa para resolver ecuaciones.

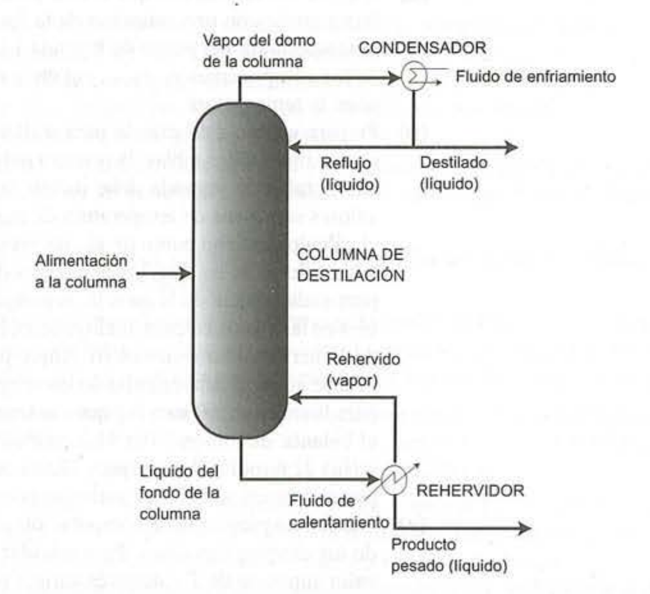
(d) Mencione tres de las suposiciones que hizo que podrían provocar errores en las cantidades calculadas.

6.60. La alimentación a una columna de destilación es una mezcla líquida de 45.0 mol% de *n*-pentano y 55.0 mol% de *n*-hexano. La corriente de vapor que sale por la parte superior de la columna, que contiene 98.0 mol% de pentano y el balance de hexano, pasa a un condensador total (en el cual se condensa todo el vapor). La mitad del condensado líquido se regresa a la parte superior de la columna como *reflujo* y el resto se retira como producto ligero (*destilado*), a velocidad de 85.0 kmol/h. El destilado contiene 95.0% del pentano alimentado a la columna. La corriente de líquido que sale por la parte inferior de la columna pasa a un *rehervidor* donde parte de ésta se vaporiza. El vapor se recircula a la parte inferior de la columna como *recalentado* y el líquido residual se retira como *producto pesado*.

(a) Calcule la velocidad de flujo molar de la corriente de alimentación y la velocidad de flujo molar y la composición de la corriente de producto pesado.

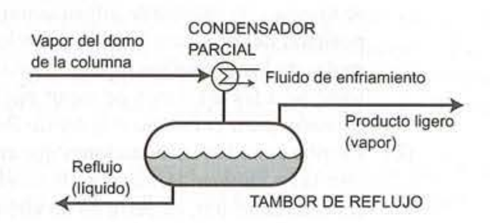
(b) Estime la temperatura del vapor que entra al condensador, suponiendo que se encuentra saturado (en su punto de rocío) a una presión absoluta de 1 atm y que la ley de Raoult es aplicable para el pentano y el hexano. Después, estime las velocidades de flujo volumétrico de la corriente de vapor que sale de la columna y del producto destilado líquido. Mencione cualquier suposición que haga.

(c) Calcule la temperatura del rehervidor y la composición del vapor recalentado, suponiendo de nuevo que la operación se realiza a 1 atm.



(d) Calcule el diámetro mínimo de la tubería que conecta la columna con el condensador, si la velocidad máxima permisible en la tubería es 10 m/s. Después mencione todas las suposiciones en que se basó para calcular esta cifra.

6.61. El vapor que sale por la parte superior de una columna de destilación pasa a un condensador, donde se lleva a cabo una condensación total o parcial. Si se usa el condensador total, una porción del condensado se regresa a la parte superior de la columna como *reflujo* y el líquido restante sale como *producto ligero* (o *destilado*). (Vea el problema 6.60.) Si se utiliza el condensador parcial, el condensado liquido se regresa como reflujo y el vapor sin condensar se saca de la columna como producto ligero.



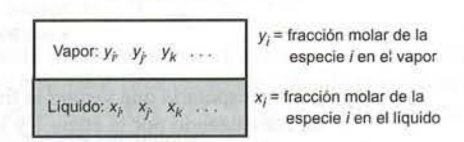
El producto ligero (del domo) de una columna de destilación de *n*-butano -*n*-pentano contiene 96 mol% de butano. La temperatura del fluido de enfriamiento limita la temperatura del condensador a 40°C o más.

(a) Empleando la ley de Raoult, estime la presión mínima a la cual opera el condensador en forma parcial (es decir, aquélla a la cual puede producir líquido para reflujo) y la presión mínima a la que opera como condensador total. En términos de los puntos de rocío y de burbuja, ¿qué representa cada una de estas presiones para la temperatura dada?

(b) Suponga que el condensador opera de manera total a 40°C, la velocidad de producción del producto del domo es 75 kmol/h, y la relación molar de reflujo con respecto a este producto es 1.5:1. Calcule las velocidades de flujo molar y las composiciones de la corriente de reflujo y de la alimentación de vapor al condensador.

(c) Suponga ahora que se usa un condensador parcial y que el reflujo y el producto del domo están en equilibrio a 40°C. La velocidad de flujo del producto ligero y la relación entre el reflujo y el producto ligero tienen los valores que se dan en el inciso (b). Calcule la presión de operación del condensador, y las composiciones del reflujo y de la alimentación de vapor a este último.

6.62. Los cálculos del equilibrio vapor-líquido pueden simplificarse a veces usando una cantidad llamada **volatilidad relativa**, que puede definirse en términos de la siguiente ilustración de las fases vapor y líquida en equilibrio:



La volatilidad relativa de la especie i respecto a la especie j es

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j}$$

Si α_{ij} es mucho mayor de 1, la especie i es mucho más volátil que la j (es decir, tiene una tendencia mucho mayor a vaporizarse a las temperatura y presión del sistema); por otra parte, cuando $\alpha_{ij} \ll 1$, la especie i es mucho menos volátil que la j. Entre más se acerca α_{ij} a 1, más difícil es separar la especie i de la j por un proceso como la destilación o la condensación parcial de una mezcla de vapor.

(a) Demuestre que la volatilidad relativa de la especie A respecto a la de la especie B, α_{AB} es igual a la relación entre las presiones de vapor a la temperatura del sistema, p^*_A/p^*_B, si ambas especies siguen la ley de Raoult y el comportamiento de los gases ideales.

(b) Determine la volatilidad relativa del estireno respecto a la del etilbenceno a 85°C y la volatilidad relativa del benceno respecto a la del etilbenceno a la misma temperatura. ¿Cuál par sería más difícil de separar por destilación?

(c) Demuestre que para una mezcla binaria de i y j

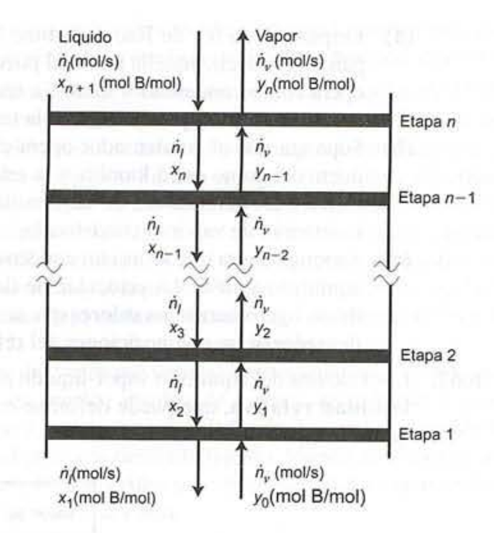
$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1) x_i}$$

(d) Aplique la ecuación del inciso (c) al sistema benceno-etilbenceno a 85°C usándola para estimar las fracciones molares de benceno en la fase de vapor en equilibrio con líquidos que tienen las siguientes fracciones molares de benceno: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0. Después, calcule la presión total del sistema para cada una de estas seis condiciones.

6.63. Una **etapa** de un proceso de separación se define como una operación en la cual los componentes de una o más de las corrientes de alimentación se dividen entre dos fases y éstas últimas se retiran por separado. En una **etapa ideal** o **etapa en equilibrio**, las corrientes efluentes (de salida) están en equilibrio entre sí.

Las columnas de destilación a menudo constan de una serie de etapas con distribución vertical. El vapor fluye hacia arriba y el líquido hacia abajo entre etapas adyacentes; parte del líquido que se alimenta en cada etapa se vaporiza y parte del vapor que se alimenta en cada etapa se condensa. En la siguiente página se muestra una representación de la sección superior de una columna de destilación. (El problema 4.26 incluye una representación más realista.)

Considere una columna de destilación que funciona a 0.4 atm absolutas en la cual se separan benceno y estireno. Una corriente de vapor que contiene 65 mol% de benceno y 35 mol% de estireno entra a la etapa 1 a velocidad de 200 mol/h, y el líquido que contiene 55 mol% de benceno y 45 mol% de estireno sale de esta etapa a velocidad de 150 mol/h. Se puede suponer que: (1) las etapas son ideales; (2) es posible emplear la ley de Raoult para relacionar las composiciones de las corrientes que salen de cada etapa; y (3) las velocidades totales de flujo molar de vapor y del líquido no cambian en cantidad significativa de una etapa a la siguiente.

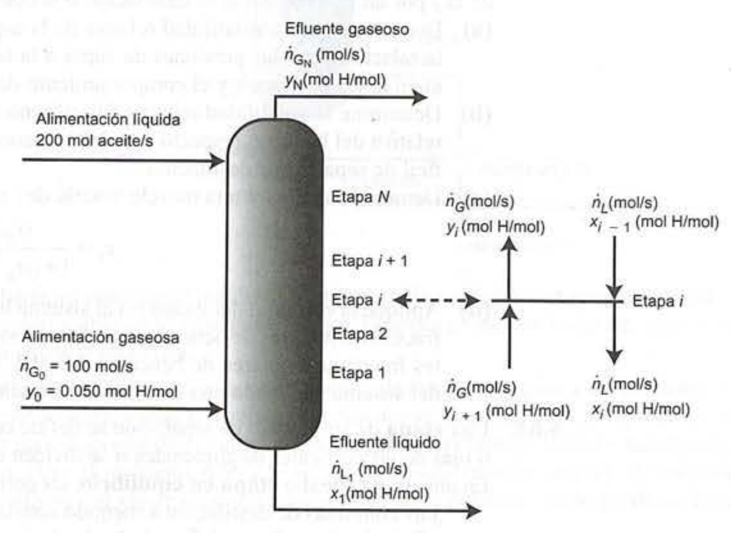


(a) ¿Cómo esperaría que variara la fracción molar del benceno en el líquido de una etapa a la siguiente, comenzando por la etapa 1 y ascendiendo por la columna? Teniendo en cuenta su respuesta, y considerando que la presión permanece casi constante de una etapa a la otra, ¿cómo esperaría que variara la temperatura en etapas cada vez más altas? Dé una breve explicación.

(b) Estime la temperatura en la etapa 1 y las composiciones de la corriente de vapor que sale de ella y la del líquido que entra a ella. Después, repita estos cálculos para la etapa 2.

(c) Describa cómo calcularía el número de etapas ideales necesarias para reducir el contenido de estireno en el vapor a menos de 5 mol%.

***6.64.** El siguiente diagrama muestra una columna de absorción en etapas en la cual se absorbe *n*-hexano (H) de un gas a un aceite pesado.



Una corriente de alimentación gaseosa que contiene 5.0 mol% de vapor de hexano y el balance de nitrógeno entra por la parte inferior de una columna de absorción a una velocidad básica de 100 mol/s, y un aceite no volátil entra por la parte superior de dicha columna a razón de 2 mol de aceite alimentado/mol de gas alimentado. El absorbedor consta de una serie de etapas ideales (vea el problema 6.63), ordenadas de modo que el gas fluya hacia arriba y el líquido hacia abajo. Las corrientes de gas y líquido que salen de cada etapa están en equilibrio entre sí (por la definición de etapa ideal), y sus composiciones se relacionan por la ley de Raoult. El absorbedor opera a temperatura T(°C) y presión P(mm Hg) casi constantes. Del hexano que entra a la columna, se absorbe 99.5% y sale en el efluente del líquido

*Problema de computadora.

de la columna. A las condiciones dadas, se puede suponer que el N_2 es insoluble en el aceite y, por tanto, que nada del aceite se vaporiza.

(a) Calcule las velocidades de flujo molar y las fracciones molares de hexano en las corrientes de gas y de líquido que salen de la columna. Después, calcule los valores promedio de las velocidades de flujo molar de líquido y del gas en la columna $\dot{n}_L$(moles/s) y $\dot{n}_G$(mol/s). Para simplificar, en los cálculos posteriores use estos valores como velocidades de flujo molar de las corrientes de líquido y de gas que salen de cada etapa.

(b) Estime la fracción molar de hexano en el gas que sale de la etapa más baja de la columna (y_1) y en el líquido que entra a ella (x_2).

(c) Suponga que x_i y y_i son las fracciones molares de hexano en las corrientes de líquido y gas que salen de la etapa i. Derive las siguientes fórmulas y verifique que den la respuesta que calculó en el inciso (b):

$$y_i = x_i p_i^*(T)/P \tag{1}$$

$$x_{i+1} = x_i + \frac{\dot{n}_G}{\dot{n}_L}(y_i - y_{i-1}) \tag{2}$$

(d) Elabore una hoja de cálculo para determinar el número de etapas (N) necesarias para reducir la fracción molar de hexano a su valor final requerido [calculado en el inciso (a)] o menos para P = 760 torr y temperaturas de 30°C, 50°C y 70°C. La hoja de cálculo debe tener la siguiente estructura (se muestran algunos valores calculados):

Absorción de hexano								
P =	760		PR =	1				
y0 =	0.05		x1 =		ye =	2.63E-04		
nGN =			nL1 =		nG =		nL =	
A =	6.8776		B =	1172	C =	224.366		
T	p*(T)		T	p*(T)		T	p*(T)	
30	187.1		50			70		
i	x(i)	y(i)	i	x(i)	y(i)	i	x(i)	y(i)
0		5.00E-02	0		5.00E-02	0		5.00E-02
1	2.43E-02	5.98E-03	1			1		
2	3.07E-03	7.56E-04	2			2		
3	5.57E-04	1.37E-04	3			3		

Introduzca los valores de x_i, y_N, $\dot{n}_{G_N}$ y $\dot{n}_{L_1}$, y las velocidades de flujo promedio $\dot{n}_G$ y $\dot{n}_L$ calculadas en los incisos (a) y (b). Después, en las celdas apropiadas para el cálculo a 30°C, introduzca la fórmula de Antoine para la presión de vapor, el valor de x_1, la fórmula de y_1 (ecuación 1) y las fórmulas para x_2 y y_2 (ecuaciones 2 y 1). Luego, copie las fórmulas en las filas sucesivas, procediendo hasta que el valor de y_1 sea menor o igual al calculado del efluente (y_N). Los resultados (que deben coincidir con los que se muestran), indican que se requieren tres etapas para alcanzar la recuperación específica de hexano a 30°C. Repita los cálculos para las otras dos temperaturas. (Debe poder hacerlo copiando por entero las celdas de una ubicación a otra en la hoja de cálculo.) *No vaya más allá de 25 etapas para cualquier temperatura, sin importar que logre o no la separación deseada.*

(e) Debe haber determinado que a 70°C y 760 mm Hg la fracción molar de hexano en el vapor se nivela a un valor mayor que el deseado, lo cual significa que la separación que se especifica no puede lograrse en esas condiciones. Explique este resultado. Después, utilice su hoja de cálculo para determinar la presión de vapor mínima a la cual es posible lograr la absorción deseada a esa temperatura.

6.65. Una mezcla de vapor que contiene 30 mol% de benceno y 70% de tolueno a 1 atm se enfría en forma isobárica en un recipiente cerrado desde una temperatura inicial de 115°C. Emplee el diagrama *Txy* de la figura 6.4-1 para responder a las siguientes preguntas:

(a) ¿A qué temperatura se forma la primera gota de condensado? ¿Qué composición tiene?

(b) En un punto durante el proceso, la temperatura del sistema es 100°C. Determine las fracciones molares de benceno en las fases vapor y líquido y la proporción (moles totales en vapor/moles totales en líquido) en este punto.

(c) ¿A qué temperatura se condensa la última burbuja de vapor? ¿Cuál es su composición?

6.66. Tres gramos mol de benceno y 7 gramos mol de tolueno se colocan en un cilindro cerrado equipado con un pistón. El cilindro se sumerge en un baño de agua hirviendo, que mantiene la temperatura a 100°C. La fuerza ejercida sobre el pistón se puede variar para ajustar la presión del cilindro al valor deseado. La presión inicial es 1000 mm Hg y se reduce en forma gradual a 600 mm Hg. Use el diagrama *Pxy* de la figura 6.4-1 para convencerse de que el cilindro contiene al principio sólo benceno y tolueno líquidos y para responder a las siguientes preguntas:

(a) ¿A qué presión se forma la primera burbuja de vapor? ¿Cuál es su composición?

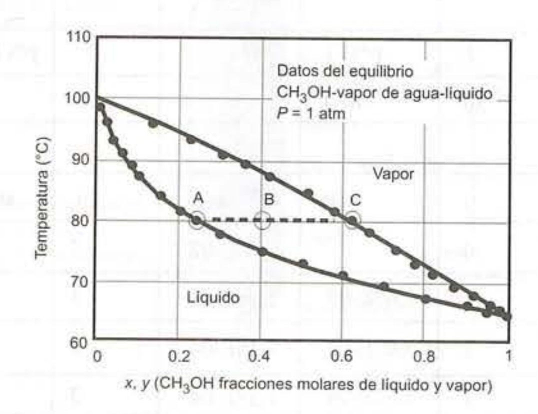
(b) ¿A qué presión se evapora la última gota de líquido? ¿Cuál es su composición?

(c) ¿Cuáles son las composiciones del líquido y el vapor que están en equilibrio entre sí cuando la presión es 750 mm Hg? ¿Cuál es la relación (mol vapor/mol líquido) en este punto?

(d) Estime el volumen del contenido del cilindro a una presión de (i) 1000 mm Hg, (ii) 750 mm Hg, y (iii) 600 mm Hg.

6.67. Una corriente de alimentación de metanol-agua se introduce a un vaporizador donde la fracción molar f de la alimentación se vaporiza. La alimentación tiene una fracción molar de metanol $x_F = 0.4$, y el vaporizador opera a una presión de 1 atm absoluta y 80°C. El vapor y el líquido que salen del dispositivo se encuentran en equilibrio a la temperatura y presión del sistema, y tienen las respectivas fracciones molares y y x de metanol.

A continuación aparece un diagrama *Txy* para mezclas metanol-agua a 1 atm absoluta. La alimentación al vaporizador y las corrientes de producto líquido y de vapor se muestran como los puntos B, A y C, respectivamente.



(a) Compruebe que f puede determinarse a partir de la ecuación

$$f = \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de líquido}} = \frac{x_F - x}{y - x}$$

Use este resultado para determinar f en las condiciones específicas citadas arriba ($x_F = 0.4$, $T = 80°C$).

(b) Use el diagrama *Txy* para estimar las temperaturas mínima y máxima a las cuales la corriente de alimentación dada podría separarse en las fracciones de vapor y líquido a 1 atm. En cada caso, ¿qué fracción de la alimentación se vaporizaría?

6.68. La siguiente tabla incluye los datos de equilibrio vapor-líquido para mezclas de acetona (A) y etanol a 1 atm:

T(°C)	78.3	67.3	65.9	63.6	61.8	60.4	59.1	58.0	57.0	56.1
x_A	0.000	0.250	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900	1.000
y_A	0.000	0.478	0.524	0.605	0.674	0.739	0.802	0.865	0.929	1.00

(a) Utilice los datos dados para construir un diagrama *Txy* para este sistema.

(b) Un termopar inserto en una mezcla bifásica de acetona y etanol en el equilibrio da una lectura de 62.1°C. La presión del sistema es 1 atm. Utilice el diagrama *Txy* para estimar las fracciones molares de acetona en las fases de líquido y vapor.

(c) Una mezcla equimolar de acetona y etanol se alimenta a un recipiente al vacío y se deja equilibrar a 65°C y 1.00 atm absolutas. Estime (i) las composiciones molares de cada fase, (ii) el porcentaje de moles totales en el recipiente que están en fase de vapor, y (iii) el porcentaje del volumen del recipiente ocupado por la fase de vapor.

(d) Una mezcla líquida que contiene 40.0 mol% de acetona y 60.0 mol% de etanol se alimenta a un evaporador ultrarrápido continuo. Las corrientes de vapor y producto salen de la unidad en equilibrio a 1.0 atm. La velocidad de flujo molar de la corriente del producto en fase vapor es 20% de la velocidad de flujo molar de la corriente de alimentación. Estime la temperatura de operación del evaporador y las composiciones de las corrientes de producto líquido y en vapor.

(e) Emplee la ley de Raoult para estimar la temperatura de punto de burbuja y la composición del vapor en equilibrio con una mezcla líquida equimolar de acetona y etanol. Calcule los porcentajes de error en los valores estimados de T_{pb} y y. Proponga un motivo por el cual la ley de Raoult produce malas estimaciones para este sistema. (*Sugerencia*: considere la estructura molecular de ambos componentes.)

***6.69.** Su tarea en este problema será usar una hoja de cálculo para generar un diagrama *Txy* para un sistema de dos componentes, utilizando la ley de Raoult para expresar la distribución vapor-líquido en el equilibrio de cada especie. La hoja de cálculo se construirá para el sistema cloroformo-benceno a 1 atm (para el cual la ley de Raoult no es una muy buena aproximación), pero podrá usarse luego para cualquier otro sistema, sustituyendo diferentes constantes de la ecuación de Antoine.

(a) Consulte los puntos de ebullición normales del cloroformo y el benceno y dibuje la forma esperada del diagrama *Txy* para estas dos especies a 1 atm. No haga cálculos.

(b) Elabore una hoja de cálculo que tenga como título de las líneas en la Fila 1 (**Diagrama Txy para una solución binaria ideal**), los nombres de las dos especies (**Cloroformo** y **Benceno**), y las marcas (**A**, **B**, **C**) además de los valores de sus constantes de la ecuación de Antoine (filas 3 y 4), y la marca **P(mm Hg)** =, y en la celda adyacente la presión para la cual se generará el diagrama (760) (Fila 5). Después inserte los encabezados de las columnas **x**, **T**, **y**, **p1**, **p2**, **p1 + p2** en la Fila 7. Estos encabezados denotan la fracción molar de la primera especie en la fase líquida, la temperatura en el equilibrio, la fracción molar de la primera especie en la fase de vapor, las presiones parciales de la primera y la segunda especies en la fase de vapor, y la suma de las presiones parciales de ambas especies. En la primera columna (bajo el encabezado **x**), escriba 0.0, 0.05, 0.10,..., 0.95, 1.0. (Debe ser capaz de introducir una fórmula en la segunda celda y después copiarla en las celdas restantes de la columna, en vez de escribir cada número de manera individual.) Luego, lleve a cabo el siguiente procedimiento para cada valor de x.

- Introduzca una temperatura (tendrá que adivinar el valor de todas las x, con excepción de $x = 0$ y $x = 1$).
- Escriba fórmulas para las dos presiones parciales (use la ley de Raoult) y para su suma, y después introduzca una fórmula para y.
- Haga variar el valor de T para determinar la temperatura a la cual la suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión total que se especificó para el sistema (760 mm Hg). Este cálculo se puede realizar con facilidad mediante la herramienta *goalseek* en la mayoría de los programas de hojas de cálculo, o puede realizarse a mano por prueba y error. Ahora la fila contiene los valores correctos de x y y para la temperatura dada.

Una vez realizado el cálculo para el primer valor de x, debe ser capaz de copiar las fórmulas en las filas subsecuentes, en vez de escribirlas de nuevo. Cuando haya completado los cálculos para to-

---

*Problema de computadora.

das las filas de la tabla, construya el diagrama *Txy* (usando, si es posible, la opción para graficar de su programa de hoja de cálculo; de lo contrario, hágalo a mano).

(c) Explique con exactitud, y en sus propias palabras, lo que está haciendo en la serie de pasos correspondientes a las viñetas secuenciales del inciso (b) y señale las fórmulas importantes. La frase "punto de burbuja" debe aparecer en su explicación.

(d) Los siguientes datos de equilibrio vapor-líquido, se obtuvieron para mezclas de cloroformo (C) y benceno (B) a 1 atm.

T(°C)	80.6	79.8	79.0	77.3	75.3	71.9	68.9	61.4
x_C	0.00	0.08	0.15	0.29	0.44	0.66	0.79	1.00
y_C	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00

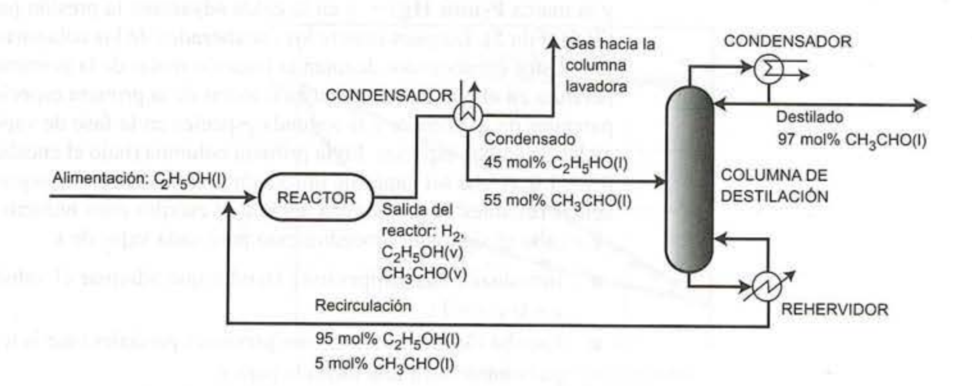
Incluya estos datos en la gráfica generada en el inciso (b). Estime los porcentajes de error en los valores de la ley de Raoult para la temperatura de punto de burbuja y la fracción molar de vapor para $x_c = 0.44$, suponiendo que los valores tabulados sean correctos. ¿Por qué la ley de Raoult da malas estimaciones para este sistema?

6.70. Una mezcla líquida que contiene 40.0 mol% de metanol y 60.0 mol% de *l*-propanol se coloca en un recipiente abierto y se calienta con lentitud. Estime la temperatura a la cual dicha mezcla comienza a hervir. Señale las suposiciones que hizo en sus cálculos. Si se suministra calor de manera continua, ¿cómo variará la temperatura del líquido y su composición con el tiempo?

6.71. El acetaldehído se sintetiza por deshidrogenación catalítica del etanol:

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

La alimentación fresca (etanol puro) se mezcla con una corriente de recirculación (95 mol% de etanol y 5% de acetaldehído), y la corriente combinada se calienta y vaporiza, para alimentarla a un reactor que opera a 280°C. Los gases que salen del reactor se enfrían a −40°C para condensar el acetaldehído y el etanol sin reaccionar. El gas que se desprende del condensador se envía a una torre lavadora, donde se eliminan los compuestos orgánicos sin condensar y se recupera hidrógeno como subproducto. El condensado que viene del condensador, formado por 45 mol% de etanol, se envía a una columna de destilación, que produce un destilado que contiene 97 mol% de acetaldehído y un producto pesado que constituye la recirculación que se mezcla con la alimentación fresca al proceso. La velocidad de producción del destilado es 1000 kg/h. Se puede considerar que la presión durante todo el proceso es 1 atm absoluta.



(a) Calcule las velocidades de flujo molar (kmol/h) de la alimentación fresca, la corriente de recirculación, y el hidrógeno en el gas desprendido. Asimismo, determine la velocidad de flujo volumétrico (m³/h) de la alimentación al reactor. (*Sugerencia*: use la ley de Raoult en el análisis del condensador.)

(b) Estime (i) la conversión total y en un paso del etanol, y (ii) las velocidades (kmol/h) a las cuales se envía etanol y acetaldehído a la torre lavadora.

6.72. La deshidratación del gas natural es necesaria para evitar la formación de hidratos gaseosos, los cuales pueden tapar las válvulas y otros componentes de un gasoducto, y también para reducir los problemas potenciales de corrosión. La eliminación del agua puede lograrse como se muestra en el siguiente esquema:

Se introduce gas natural que contiene 80 lb_m $H_2O/10^6$ SCF de gas [SCF = ft^3 (TPE)] a la parte inferior de un absorbedor a velocidad de 4.0×10^6 SCF/día. Una corriente líquida que contiene trietilén glicol (TEG, peso molecular = 150.2) y una pequeña cantidad de agua se alimenta por la parte superior del absorbedor, el cual funciona a 500 psia y 90°F. El gas seco que sale del absorbedor contiene 10 lb_m $H_2O/10^6$ SCF de gas. El solvente que sale del absorbedor, que contiene toda la mezcla de TEG/agua alimentada a la columna más toda el agua absorbida del gas natural, pasa a una columna de destilación. La corriente del producto ligero (del domo) que procede de la columna de destilación contiene sólo agua líquida. La corriente del producto pesado (de fondos) que contiene TEG y agua es la corriente que se recircula al absorbedor.

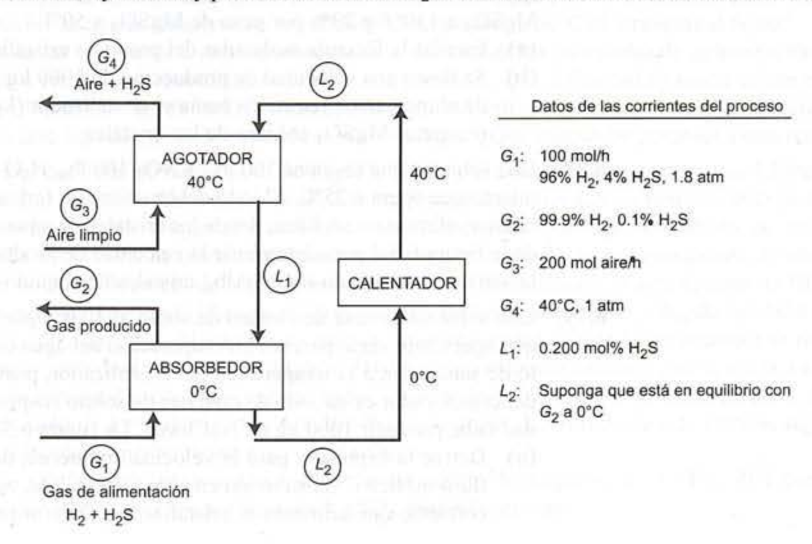
(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo de este proceso en su totalidad. Calcule la velocidad de flujo másico (lb_m/día) y la velocidad de flujo volumétrico (ft^3/día) del producto ligero de la columna de destilación.

(b) La máxima deshidratación se logra si el gas que sale de la columna de absorción está en equilibrio con el solvente que entra a la misma. Si la constante de la ley de Henry para el agua en TEG a 90°F es 0.398 psia/fracción mol, ¿cuál es la fracción molar máxima permisible de agua en el solvente que se alimenta al absorbedor?

(c) Se necesitaría una columna de altura infinita para alcanzar el equilibrio entre el gas y el líquido en la parte superior del absorbedor. Para que la separación deseada se logre en la práctica, la fracción molar de agua en el solvente de entrada debe ser menor que el valor calculado en el inciso (b). Suponga que es 80% de ese valor y que la velocidad de flujo del TEG en el solvente recirculante es 37 lb_m TEG/lb_m de agua absorbida en la columna. Calcule la velocidad de flujo (lb_m/día) de la corriente de solvente que entra al absorbedor y la fracción molar de agua en la corriente de solvente que sale de este último.

(d) ¿Cuál es el objetivo de la columna de destilación en el proceso? (*Sugerencia:* piense cómo funcionaría el proceso sin ella.)

6.73. Se usa un proceso de dos etapas para separar H_2S de un gas que contiene 96% de H_2 y 4% de H_2S por volumen. El H_2S se absorbe en un solvente, que después se regenera con aire en una columna de agotamiento. La constante de la ley de Henry para la absorción de H_2S en el solvente a 0°C es 22 atm/fracción molar.



(a) Dé una breve explicación, con sus propias palabras, sobre las funciones de las tres unidades de proceso. Incluya en ella la finalidad del aire en la columna de agotamiento y el motivo de que ésta opere a una temperatura más alta que el absorbedor.

(b) Calcule la velocidad de flujo molar del solvente puro y la velocidad de flujo volumétrico del gas en G_4, despreciando la evaporación del solvente en ambas columnas. (Vea el diagrama de flujo.)

6.74. La solubilidad del bicarbonato de sodio en agua es 11.1 g $NaHCO_3$/100 g H_2O a 30°C y de 16.4 g $NaHCO_3$/100 g H_2O a 60°C. Si una solución saturada de $NaHCO_3$ a 60°C se enfría y alcanza el equilibrio a 30°C, ¿qué porcentaje de la sal disuelta se cristaliza?

6.75. Se alimenta una solución acuosa de hidróxido de potasio a razón de 875 kg/h en un cristalizador evaporativo que opera a 10°C y produce cristales de $KOH{\cdot}2H_2O$. Una alícuota de 5 g de la solución de alimentación se titula hasta la neutralidad con 22.4 mL de H_2SO_4 0.85 molar. La solubilidad del KOH a 10°C es 103 kg KOH/100 kg H_2O. ¿A qué velocidad se debe evaporar el agua para que cristalice 60% del KOH en la alimentación?

6.76. Una sal A es soluble en el solvente S. Se utiliza un medidor de conductividad para determinar la concentración de soluto en soluciones de A-S y se calibra disolviendo una cantidad conocida de A en S, agregando más S para que el volumen de la solución alcance un valor fijo, y anotando la lectura del medidor. Los siguientes datos se obtuvieron a 30°C:

Soluto disuelto (g)	Volumen de solución (mL)	Lectura del medidor R
0	100.0	0
20.0	100.0	30
30.0	100.0	45

Se realiza el siguiente experimento: 160 g de A se disuelven en S a 30°C. Se agrega S hasta obtener una solución con volumen final de 500 mL. La solución se enfría poco a poco hasta 0°C con agitación y se mantiene a esta temperatura el tiempo suficiente para que la cristalización sea completa. Luego se mide de la concentración de A en el líquido sobrenadante con el medidor de conductividad cuya lectura es $R = 17.5$. A continuación, la solución se recalienta en pequeños incrementos de temperatura y se observa que el último cristal se disuelve a 10.2°C. Se puede suponer una gravedad específica de 1.10 para todas las soluciones de A-S.

(a) Derive una expresión para *C*(g de A/mL de solución) en términos de *R*.

(b) Calcule las solubilidades (g de A/100 g de S) a 10.2°C y 0°C y la masa de cristales sólidos en el matraz a 0°C.

(c) Si se evaporara la mitad del solvente del matraz a 0°C, ¿qué cantidad adicional de A precipitaría de la solución?

6.77. Una solución saturada de $MgSO_4$ a 130°F se alimenta en un cristalizador que opera a 50°F. La solución que sale del cristalizador está saturada. Las solubilidades del sulfato de magnesio son 35% por peso de $MgSO_4$ a 130°F y 23% por peso de $MgSO_4$ a 50°F.

(a) Escriba la fórmula molecular del producto cristalino que se forma. (Vea la tabla 6.5-1.)

(b) Se desea una velocidad de producción de 1000 kg/h de material cristalino. Calcule (i) la velocidad de alimentación requerida hacia el cristalizador (kg/h) y (ii) la velocidad (kg/h) a la cual se podría recuperar $MgSO_4$ anhidro de los cristales.

6.78. Una solución que contiene 100 lb_m KNO_3/100 lb_m H_2O a 80°C se alimenta a un cristalizador por enfriamiento que opera a 25°C. El lodo del cristalizador (cristales de KNO_3 suspendidos en una solución saturada) se alimenta a un filtro, donde los cristales se separan de la solución. Utilice los datos de solubilidad de la figura 6-5.1 para determinar la velocidad de producción de cristales (lb_m/lb_m alimentación) y la relación de masas sólido-líquido (lb_m cristales/lb_m líquido) en el lodo que sale del cristalizador.

6.79. Una solución acuosa de cloruro de sodio al 10.0% por peso se alimenta a un cristalizador evaporativo que opera bajo vacío parcial. La evaporación del agua concentra la solución restante más allá de su punto de saturación a la temperatura del cristalizador, provocando la cristalización del NaCl. El producto del cristalizador es un lodo de cristales de soluto suspendidos en una solución saturada a 80°C. La unidad debe producir 1000 kg de NaCl(s)/h. La figura 6.5-1 da la solubilidad del NaCl en agua.

(a) Derive la expresión para la velocidad requerida de evaporación de agua (kg/h) y la velocidad de flujo másico de la solución en el lodo de salida, en términos de la velocidad de flujo másico de la corriente que alimenta al cristalizador. Determine la velocidad mínima posible de alimentación

(explique por qué es la velocidad mínima) y los valores correspondientes de las velocidades de evaporación y de flujo de la solución de salida.

(b) La bomba que transporta al lodo que sale del cristalizador a un filtro corriente abajo no puede manejar material que contenga más de 40% por peso de sólidos. Determine la velocidad máxima de alimentación al cristalizador y la velocidad de evaporación correspondiente.

6.80. Se va a recuperar dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) de una solución acuosa al 21% por peso mediante una operación de cristalización continua. Una corriente de recirculación se une a la solución y ambas se alimentan a un evaporador de vacío donde se retira el agua, y la solución resultante se enfría a 30°C, temperatura a la cual la solubilidad de la sal es 0.20 kg $K_2Cr_2O_7$/kg H_2O. La solución y los cristales de dicromato de potasio en suspensión fluyen a una centrífuga. Los cristales y 5.0% de la solución constituyen el efluente sólido de la centrífuga, y la solución restante se recircula al evaporador. El efluente sólido que contiene 90% por peso de cristales y 10% en solución atrapada se alimenta a un secador, donde entra en contacto con aire caliente. El agua que queda en el efluente se evapora, dejando los cristales de dicromato de potasio puro. El aire sale del secador a 90°C y 1 atm con un punto de rocío de 39.2°C. Para una velocidad de producción de 1000 kg de $K_2Cr_2O_7$/h, calcule la velocidad de alimentación necesaria (kg/h) de solución al 21%, la velocidad de evaporación del agua en el evaporador (kg/h), la velocidad de flujo (kg/h) de la corriente de recirculación y la velocidad de alimentación del aire (litros estándar/h).

6.81. El bicarbonato de sodio se sintetiza haciendo reaccionar carbonato de sodio con dióxido de carbono y agua a 70°C y presión manométrica de 2.0 atm:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\ NaHCO_3$$

Una solución acuosa que contiene 7.00% por peso de carbonato de sodio y una corriente de gas que contiene 70.0 mol% de CO_2 y el balance de aire se alimentan al reactor. Todo el carbonato de sodio y parte del dióxido de carbono de la alimentación reaccionan. El gas que sale del reactor, que contiene el aire y el CO_2 sin reaccionar, se satura con vapor de agua a las condiciones del reactor. Un lodo líquido-sólido de cristales de bicarbonato de sodio en una solución acuosa saturada que contiene 2.4% por peso de bicarbonato de sodio disuelto, y nada de CO_2 disuelto, sale del reactor y se bombea a un filtro. La torta de filtración húmeda contiene 86% por peso de cristales de bicarbonato de sodio y el balance de solución saturada, y el filtrado también es una solución saturada. La velocidad de producción de cristales sólidos es 500 kg/h.

Sugerencia: aunque los siguientes problemas puedan resolverse en términos de la velocidad de flujo de producto de 500 kg $NaHCO_3$(s)/h, quizá sería más sencillo asumir una base diferente y después ajustar la escala del proceso para alcanzar la velocidad deseada de producción de cristales.

(a) Calcule la composición (fracciones molares de los componentes) y la velocidad de flujo volumétrico (m^3/min) de la corriente de gas que sale del reactor.

(b) Calcule la velocidad de alimentación del gas al proceso en metros cúbicos estándar/min [m^3(TPE)/min].

(c) Calcule la velocidad de flujo (kg/h) de la alimentación líquida al proceso. ¿Qué más necesitaría saber para calcular la velocidad de flujo volumétrico de esta corriente?

(d) Se supuso que el filtrado salía del filtro como solución saturada a 70°C. ¿Cómo afectaría los cálculos el hecho de que la temperatura del filtrado descendiera a 50°C al atravesar el filtro?

(e) La presión del reactor de 2 atm manométricas se determinó por un estudio de optimización. ¿Qué beneficios cree que se obtendrían al aumentar la presión? ¿Qué dificultad se asociaría con este aumento? El término "ley de Henry" debe aparecer en su explicación. (*Sugerencia*: la reacción ocurre en la fase líquida y el CO_2 entra al reactor como gas. ¿Qué paso debe preceder a esta reacción?

6.82. Un mineral que contiene 90% por peso de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y el balance de minerales insolubles se alimenta a un tanque de disolución a razón de 60,000 lb_m/h junto con agua dulce y una corriente de recirculación. El contenido del tanque se calienta a 110°F, haciendo que todo el sulfato de magnesio heptahidratado del mineral se disuelva y forme una solución saturada. El lodo resultante de minerales insolubles en solución saturada de $MgSO_4$ se bombea a un filtro caliente, donde la torta de filtración húmeda se separa de un filtrado libre de sólidos. La torta de filtración retiene 5 lb_m de solución saturada por 100 lb_m de minerales. El filtrado se envía a un cristalizador, donde la temperatura se reduce a 50°F, generando un lodo de cristales de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ en una solución saturada que se envía a otro filtro. La torta de filtración producida contiene todos los cristales y la solución atrapada en ellos, de nuevo en la proporción de 5 lb_m de solución por 100 lb_m de cristales. El filtrado de este filtro se regresa al tanque de disolución como corriente de recirculación.

Datos de solubilidad: las soluciones saturadas de sulfato de magnesio a 110°F y 50°F contienen 32% por peso de $MgSO_4$ y 23% por peso de $MgSO_4$, respectivamente.

60,000 lb_m mineral/h
90% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$/h
10% S(sólidos insolubles)
Agua de reposición
$\dot{m}_W(lb_m/h)$
TANQUE DE DISOLUCIÓN
110°F
Solución saturada
FILTRO
$\dot{m}_F(lb_m/h)$
110°F
Solución saturada
Torta de filtración, $\dot{m}_{torta}(lb_m/h)$
(5 lb_m solución saturada/100 lb_m S)
CRISTALIZADOR
50°F
Solución saturada
FILTRO
$\dot{m}_C(lb_m\ MgSO_4 \cdot 7H_2O/h)$
Solución recirculada
$\dot{m}_R(lb_m/h)$

(a) Explique por qué la solución se calienta primero (en el tanque de disolución), se filtra y después se enfría (en el cristalizador) para filtrarla de nuevo.

(b) Calcule la velocidad de producción de los cristales y la velocidad requerida de alimentación de agua dulce al tanque de disolución. (*Nota:* no olvide incluir el agua de hidratación al escribir el balance de masa para el agua.)

(c) Calcule la relación lb_m de recirculación/lb_m de agua de reposición.

6.83. Una corriente de desechos acuosos que sale de un proceso contiene 10% por peso de ácido sulfúrico y 1 kg de ácido nítrico por kg de ácido sulfúrico. La velocidad de flujo del ácido sulfúrico en la corriente de desecho es 1000 kg/h. Los ácidos se neutralizan antes de ser enviados a una instalación para tratamiento de aguas, donde se combina el agua de desecho con un lodo acuoso de carbonato de calcio sólido que contiene 2 kg de líquido recirculado por kg de carbonato de calcio sólido. (La fuente de líquido recirculado se indicará más adelante en la descripción del proceso.)

Las siguientes reacciones de neutralización ocurren en el reactor:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + 2\ HNO_3 \leftarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Los ácidos nítrico y sulfúrico y el carbonato de calcio que se alimentan al reactor se consumen en su totalidad. El dióxido de carbono que sale del reactor se comprime a 30 atm absolutas y 40°C y se envía a otro sitio de la planta. Los efluentes restantes del reactor se mandan a un cristalizador que opera a 30°C, temperatura a la cual la solubilidad del sulfato de calcio es 2.0 g $CaSO_4$/1000 g H_2O. En el cristalizador se forman cristales de sulfato de calcio, y las demás especies permanecen en solución.

El lodo que sale del cristalizador se filtra para producir (i) una torta de filtración que contiene 96% de cristales de sulfato de calcio y el resto de solución de sulfato de calcio saturada atrapada, y (ii) una solución de filtrado saturada con $CaSO_4$ a 30°C que también contiene nitrato de calcio disuelto. El filtrado se divide y una porción se recircula para mezclarla con el carbonato de calcio sólido y formar el lodo que se alimenta al reactor, y el resto se envía a la instalación para tratamiento de aguas residuales.

(a) Dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo de este proceso.

(b) Especule por qué deben neutralizarse los ácidos antes de enviarlos a la instalación para tratamiento de aguas.

(c) Calcule las velocidades de flujo másico (kg/h) del carbonato de calcio que se alimenta al proceso y de la torta de filtración; determine también las velocidades de flujo másico y las composiciones de la solución enviada a la instalación de tratamiento de aguas y de la corriente de recirculación. (*Precaución:* si escribe un balance de agua en torno al reactor o al sistema total, recuerde que el agua es un producto de la reacción y no sólo un solvente inerte.)

(d) Calcule la velocidad de flujo volumétrico (L/h) del dióxido de carbono que sale del proceso a 30 atm absolutas y 40°C. No suponga comportamiento de gas ideal.

(e) La solubilidad del $Ca(NO_3)_2$ a 30°C es 152.6 kg de $Ca(NO_3)_2$ por 100 kg de H_2O. ¿Cuál es la proporción máxima de ácido nítrico respecto al ácido sulfúrico en la alimentación que puede tolerarse sin encontrar dificultades asociadas con la contaminación con $Ca(NO_3)_2$ del subproducto del sulfato de calcio?

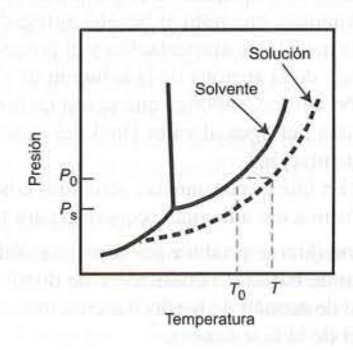
6.84. Se forma una solución de difenilo (PM = 154.2) en benceno, mezclando 56.0 g de difenilo con 550.0 mL de benceno. Estime la presión de vapor efectiva de la solución a 30°C y los puntos de fusión y ebullición de la solución a 1 atm.

6.85. Una solución acuosa de urea (PM = 60.06) se congela a −4.6°C y 1 atm. Estime el punto de ebullición normal de la solución; después, calcule la masa de urea (gramos) que sería necesario agregar a 1.00 kg de agua para elevar el punto de ebullición normal en 3°C.

6.86. Una solución se prepara disolviendo 0.5150 g de un soluto (PM = 110.1) en 100.0 g de un solvente orgánico (PM = 94.10). Se observa que el punto de congelación de dicha solución está 0.41°C por deba-

jo del punto de congelación del solvente puro. Se prepara una segunda solución disolviendo 0.4460 g de un soluto de peso molecular desconocido en 95.60 g del solvente original. Se observa una depresión de 0.49°C del punto de congelación. Determine el peso molecular del segundo soluto y el calor de fusión (kJ/mol) del solvente. El punto de fusión del solvente puro es −5.000°C.

6.87. Derive la ecuación 6.5-4 para la elevación del punto de ebullición de una solución diluida de un soluto no volátil con fracción molar x, en un solvente que tiene una presión de vapor de componente puro, $p_s^*(T)$. Para hacerlo, suponga que cuando la presión es P_0, el solvente puro hierve a temperatura T_{b0} [de modo que, $p_0 = p_s^*(T_{b0})$] y el solvente en la solución hierve a $T_{bs} > T_{b0}$. Más aún, suponga que a temperatura T_{b0} la presión de vapor efectiva del solvente es $p_s = (p_s^*)_e\,(T_{b0}) < P_0$. (Vea el diagrama.)



A continuación se describe el procedimiento.

(a) Escriba la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 6.1-3) para P_s (la presión efectiva de vapor del solvente a T_{b0}) y después para P_0 (la presión efectiva de vapor del solvente a T_{bs}), suponiendo que a las bajas concentraciones de soluto en cuestión, el calor de vaporización es el mismo a ambas temperaturas. Reste las dos ecuaciones. Simplifique algebraicamente la ecuación resultante, suponiendo que T_{b0} y T_{bs} están lo bastante cercanas para decir que $T_{b0}T_{bs} \approx T_{b0}^2$.

(b) Sustituya la expresión de la ley de Raoult (ecuación 6.5-2) en vez de $p_s = (p_s^*)_e\,(T_{b0})$. Observe que si $x \ll 1$ (lo cual ocurre en soluciones muy diluidas), entonces $\ln(1 - x) \approx -x$. Así se obtiene el resultado deseado.

6.88. El coeficiente de distribución del estireno que se divide entre etilbenceno y etilenglicol a 25°C es 0.19 (fracción másica en la fase de etilenglicol/fracción másica en la fase de etilbenceno). Cien gramos de etilenglicol puro se añaden a 120 g de una mezcla que contiene 75% por peso de etilbenceno y 25% de estireno y a la mezcla resultante se le deja alcanzar el equilibrio. ¿Cuánto estireno se transfiere a la fase de etilenglicol, suponiendo que el etilenglicol y el etilbenceno son inmiscibles?

6.89. Una corriente de ácido oleico al 5.00% por peso en aceite de semilla de algodón entra a una unidad de extracción a velocidad de 100.0 kg/h. La unidad opera como una etapa de equilibrio (las corrientes que salen de la unidad están en equilibrio) a 85°C. A esta temperatura, el propano y el aceite de semilla de algodón son casi inmiscibles y el coeficiente de distribución (fracción másica del ácido oleico en propanol/fracción másica del ácido oleico en el aceite de semillas de algodón) es 0.15.

(a) Calcule la velocidad a la cual se debe alimentar el propano líquido a la unidad para extraer 90% del ácido oleico.

(b) Estime la presión mínima de operación de la unidad de extracción (es decir, la presión necesaria para mantener el propano como líquido a 85°C).

(c) La operación a presión alta es cara e introduce riesgos potenciales de seguridad. Sugiera dos motivos posibles para usar propano como solvente cuando otros hidrocarburos menos volátiles también son buenos solventes para el ácido oleico.

6.90. El hexano y el benceno se están considerando como solventes para extraer ácido acético de mezclas acuosas. A 30°C, los coeficientes de distribución del ácido en los dos solventes son $K_B = 0.098$ (fracción másica del ácido acético en benceno/fracción másica del ácido acético en agua) y $K_H = 0.017$ (fracción másica del ácido acético en hexano/fracción másica del ácido acético en agua).

(a) Basándose sólo en los coeficientes de distribución, ¿cuál de los dos solventes escogería y por qué? Demuestre la lógica de su decisión comparando las cantidades necesarias de los dos solventes para reducir el contenido de ácido acético de 30% por peso al 10% por peso en 100 kg de una solución acuosa.

(b) ¿Qué otros factores pueden ser importantes para elegir entre benceno y ciclohexano?

6.91. Se va a extraer acetona con *n*-hexano de una mezcla de 40.0% por peso de acetona−60.0% por peso de agua a 25°C. El coeficiente de distribución de la acetona (fracción másica de acetona en la fase rica en hexano/fracción másica de acetona en la fase rica en agua) es 0.343.[13] El agua y el hexano pueden considerarse como inmiscibles. Deben considerarse tres alternativas diferentes de proceso: uno en dos etapas y dos más de etapa única.

(a) En la primera etapa del proceso de dos etapas propuesto, masas iguales de la mezcla de alimentación y hexano puro se combinan y agitan en forma vigorosa y después se dejan separar. Se retira la fase orgánica y la acuosa se mezcla con 75% de la cantidad de hexano añadida en la primera etapa. Se deja reposar la mezcla y se separan dos fases. ¿Qué porcentaje de la acetona de la solución de alimentación original permanecerá en el agua al final de este proceso?

(b) Suponga que todo el hexano agregado en el proceso de dos etapas del inciso (a) se añade mejor a la mezcla de alimentación y el proceso se lleva a cabo en una etapa en el equilibrio. ¿Qué porcentaje de la acetona de la solución de alimentación quedará en el agua al finalizar el proceso?

(c) Por último, suponga que se usa un proceso de una etapa, pero se desea reducir el contenido de acetona del agua al valor final del inciso (a). ¿Cuánto hexano deberá agregarse a la solución de alimentación?

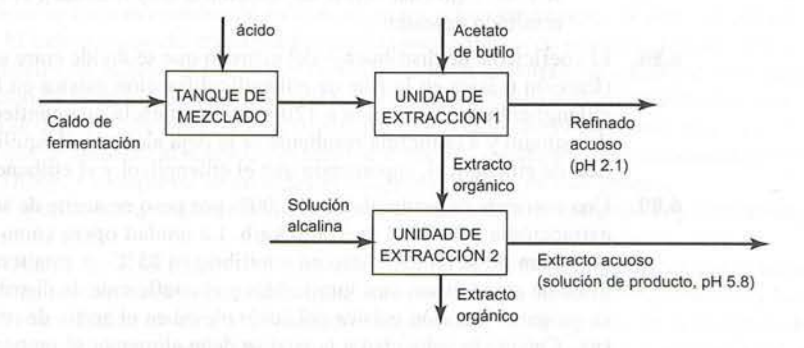
(d) ¿En qué circunstancias sería más costo-efectivo cada uno de los tres procesos descritos? ¿Qué información adicional requeriría para tomar una decisión?

6.92. La penicilina se produce por fermentación y se recupera del caldo acuoso resultante por extracción con acetato de butilo. El coeficiente de distribución de la penicilina K (fracción másica de la penicilina en la fase de acetato de butilo/fracción másica de la penicilina en la fase acuosa) depende en gran medida del pH de la fase acuosa:

pH	2.1	4.4	5.8
K	25.0	1.38	0.10

Esta dependencia constituye la base del proceso que describiremos. El agua y el acetato de butilo pueden considerarse inmiscibles.

La extracción se realiza en el siguiente proceso de tres unidades:



- El caldo de un fermentador que contiene penicilina disuelta, otras impurezas en solución y agua se acidifica en un tanque de mezclado. El caldo acidificado, que contiene 1.5% por peso de penicilina, se pone en contacto con acetato de butilo líquido en una unidad de extracción, la cual consta de un mezclador en el que las fases acuosa y orgánica se ponen en contacto íntimo entre sí, seguido por un tanque de separación, donde ambas fases se separan bajo la influencia de la gravedad. El pH de la fase acuosa en la unidad de extracción es igual a 2.1. En el mezclador, 90% de la penicilina del caldo de alimentación se transfiere de la fase acuosa a la orgánica.
- Las dos corrientes que salen del separador están en equilibrio entre sí —es decir, la proporción de las fracciones másicas de penicilina en ambas fases es igual al valor de K que corresponde al pH de la fase acuosa (= 2.1 en la unidad 1). Las impurezas del caldo de alimentación permanecen en la fase acuosa. El *refinado* (por definición, la corriente de producto que contiene el sol-

[13] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a ed. McGraw-Hill, Nueva York.

vente de la solución de alimentación) que sale de la unidad de extracción 1 se envía a otro sitio para un mayor procesado y el extracto orgánico (la corriente de producto que contiene el solvente de extracción) se envía una segunda unidad de mezcladora-separador.

- En la segunda unidad, la solución orgánica alimentada a la etapa de mezcla se pone en contacto con una solución alcalina acuosa, que ajusta el pH de la fase acuosa de la unidad a 5.8. En el mezclador, 90% de la penicilina que entra en la solución orgánica de alimentación se transfiere a la fase acuosa. De nuevo, las dos corrientes que salen del separador están en equilibrio. El extracto acuoso constituye el producto del proceso.

(a) Tomando como base 100 kg de caldo acidificado alimentados a la unidad de extracción, dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo de este proceso y realice el análisis de grados de libertad para demostrar que es posible determinar todas las variables marcadas. (*Sugerencia:* considere la combinación de agua, impurezas y ácido como una sola especie, y la solución alcalina como una segunda especie individual, ya que los componentes de estas "pseudoespecies" permanecen juntos durante todo el proceso.)

(b) Calcule las proporciones (kg de acetato de butilo requeridos/kg de caldo acidificado) y (kg de solución alcalina requeridos/kg de caldo acidificado) y la fracción másica de penicilina en la solución del producto.

(c) Dé una breve explicación sobre lo siguiente:

(i) ¿Cuál es la probable razón para transferir la mayor parte de la penicilina de una fase acuosa a una orgánica y para devolver la mayor parte de penicilina de nuevo a la fase acuosa, si cada transferencia produce una pérdida del fármaco?

(ii) ¿Cuál es el objetivo de acidificar el caldo antes de la primera etapa de extracción y por qué se agrega una base como solución de extracción a la segunda unidad?

(iii) ¿Por qué los dos "refinados" del proceso constituyen la fase acuosa que sale de la primera unidad y la fase orgánica que sale de la segunda y ocurre lo contrario con los "extractos"? (Consulte de nuevo las definiciones de estos términos.)

6.93. Una mezcla de 20% por peso de agua, 33% de acetona y el resto de metil isobutilcetona se lleva al equilibrio a 25°C. Si la masa total del sistema es 1.2 kg, utilice los datos de la figura 6.6-1 para estimar la composición y la masa de cada fase de la mezcla.

6.94. Cinco kilogramos de una mezcla que contiene 30% por peso de acetona-70% de agua se agregan a 3.5 kg de una mezcla que contiene 20% por peso de acetona-80% de MIBK a 25°C. Emplee la figura 6.6-1 para estimar la masa y la composición de cada fase de la mezcla resultante.

6.95. Una solución acuosa de acetona se alimenta a velocidad de 32.0 lb_m/h a un tanque con agitación. También se alimenta en este tanque una corriente de metil isobutilcetona pura y la mezcla resultante se envía a un separador que opera a 25°C. Una de las fases formadas tiene velocidad de flujo de 41.0 lb_m/h y contiene 70% por peso de MIBK. Emplee la figura 6.6-1 para determinar la velocidad de flujo y la composición de la segunda corriente de producto y la velocidad a la cual se alimenta MIBK a la unidad.

6.96. Dos sistemas contienen agua, acetona y metil isobutilcetona en equilibrio a 25°C. El primer sistema consta de masas iguales de las tres especies, y el segundo de 9.0% de acetona, 21.0% de agua y 70.0% de MIBK en masa. Sean $x_{a,ac}$ y $x_{a,org}$, respectivamente, las fracciones másicas de la acetona en la fase acuosa (la que contiene la mayor parte de agua en el sistema) y la fase orgánica (la fase que contiene la mayor parte de la MIBK) y sean $x_{w,ac}$ y $x_{w,org}$ las fracciones másicas de agua en las dos fases.

(a) Utilice la figura 6.6-1 para estimar la masa y la composición (fracciones másicas de los componentes) de cada fase de las mezclas en los sistemas 1 y 2.

(b) Determine el coeficiente de distribución de la acetona en la fase orgánica en relación con la fase acuosa en cada sistema $K_a = x_{a,org}/x_{a,ac}$. Se está diseñando un proceso para extraer acetona de uno de los dos solventes (agua y MIBK) hacia el otro, ¿cuándo sería deseable un valor alto de K_a y cuándo sería deseable uno bajo?

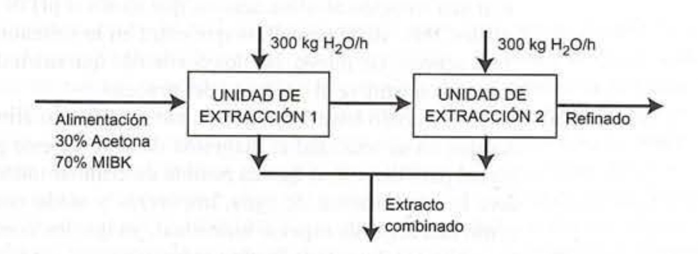
(c) Determine la *selectividad*, β_{aw}, de la acetona en relación con el agua en ambos sistemas, donde

$$\beta_{aw} = \frac{(\text{fracción másica de la acetona/fracción másica del agua})_{\text{fase del extracto}}}{(\text{fracción másica de la acetona/fracción másica del agua})_{\text{fase del refinado}}}$$

¿Cuál sería el valor de β_{aw} si agua y MIBK fueran inmiscibles por completo?

(d) Exprese la selectividad, β_{aw}, en términos de los coeficientes de distribución de la acetona y el agua, K_a y K_w. [Comience con la fórmula que se da en el inciso (c)]. Si se emplea MIBK para extraer acetona de una fase acuosa, en qué circunstancias sería importante tener un valor muy alto de β_{aw}, aun si esto implica extraer menos acetona?

6.97. Se utiliza agua para extraer acetona de una mezcla que contiene 30% por peso de acetona-70% MIBK que fluye a velocidad de 200 kg/h. Se utilizan dos etapas en equilibrio a 25°C, como se muestra en el siguiente diagrama. Si se alimentan 300 kg H_2O/h a cada unidad de extracción, ¿qué fracción de acetona en la solución de alimentación se extraerá y cuál será la composición del extracto combinado?



6.98. El aire a 25°C y 1 atm con humedad relativa de 25% se debe deshumidificar en una columna de adsorción empacada con gel de sílice. La adsortividad de agua sobre el gel de sílice en el equilibrio está dada por la expresión[14]

$$X^*(\text{kg agua/100 kg gel de sílice}) = 12.5\frac{p_{H_2O}}{p^*_{H_2O}}$$

donde p_{H_2O} es la presión parcial del agua en el gas que se pone en contacto con el gel de sílice y $p^*_{H_2O}$ es la presión de vapor del agua a la temperatura del sistema. Se alimenta aire a la columna a razón de 1.50 L/min hasta que el gel de sílice se satura (es decir, hasta que alcanza el equilibrio con aire de alimentación), punto en el cual se detiene el flujo y se reemplaza el gel de sílice.

(a) Calcule la cantidad mínima de gel de sílice necesaria en la columna si no debe reemplazarse con una frecuencia mayor de cada dos horas. Indique cualquier suposición que haga.

(b) Haga una descripción breve de este proceso en términos tales que pueda comprenderlos sin problemas un estudiante de bachillerato. (¿Para qué se diseñó el proceso, qué sucede dentro de la columna, y por qué es necesario reemplazar el empaque de ésta?)

6.99. Un tanque de 50.0 L contiene una mezcla de aire-tetracloruro de carbono gaseoso a presión absoluta de 1 atm, temperatura de 34°C y saturación relativa de 30%. Se agrega carbón activado al tanque para retirar el CCl_4 del gas por adsorción, y luego se sella. Puede suponer que el volumen de carbón activado agregado es insignificante en comparación con el volumen del tanque.

(a) Calcule el p_{CCl_4} en el momento en que se sella el tanque, suponiendo comportamiento de gas ideal e ignorando la adsorción que ocurre antes del sellado.

(b) Calcule la presión total en el tanque y la presión parcial del tetracloruro de carbono en un punto en el cual la mitad del CCl_4 que se encontraba al principio en el tanque ya se haya adsorbido. *Nota*: en el ejemplo 6.7-1 se demostró que a 34°C

$$X^*\left(\frac{\text{g CCl}_4\text{ adsorbido}}{\text{g carbón}}\right) = \frac{0.0762\,p_{CCl_4}}{1+0.096\,p_{CCl_4}}$$

donde p_{CCl_4} es la presión parcial (mm Hg) de tetracloruro de carbono en el gas que se pone en contacto con el carbón.

(c) ¿Cuánto carbón activado debe agregarse al tanque para reducir la fracción molar de CCl_4 en el gas a 0.001?

6.100. Los siguientes datos de equilibrio[15] se obtuvieron para la adsorción de dióxido de nitrógeno, NO_2, sobre gel de sílice a 25°C y 1 atm:

p_{NO_2} (mm Hg)	0	2	4	6	8	10	12
X^*(kg NO_2/100 kg gel de sílice)	0	0.4	0.9	1.65	2.60	3.65	4.85

(a) Confirme que estos datos están correlacionados de manera razonable por la **isoterma de Freundlich**

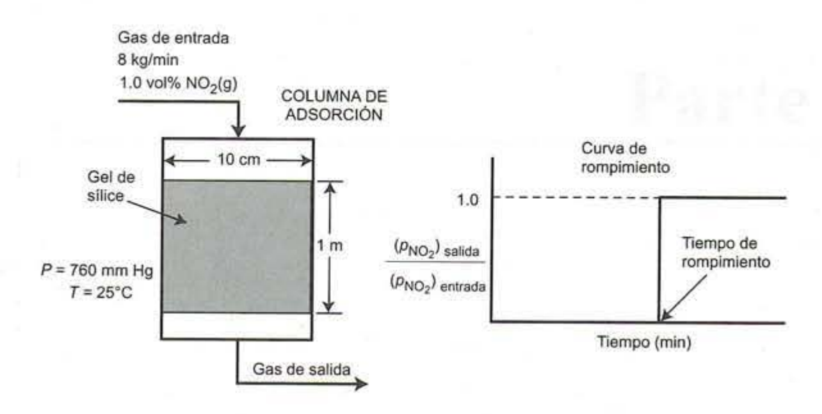
$$X^* = K_F p_{NO_2}^{\beta}$$

[14]R. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, Londres, p. 13.

[15]Adaptado de R. E. Treybal, *Mass-Transfer Operations*, 3a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, p. 653.

y determine los valores de K_F y β que proporcionan la mejor correlación. (Use alguno de los métodos gráficos introducidos en la sección 2.7c.)

(b) La columna de adsorción que se muestra en la figura siguiente tiene un diámetro interno de 10.0 cm y un lecho de 1.00 m de altura. El lecho de gel de sílice tiene una densidad a granel de 0.75 kg/L. El adsorbedor debe eliminar el NO_2 de una corriente que contiene 1.0 mol% de NO_2 y el balance de aire, el cual entra al adsorbedor a 8.00 kg/h. Presión y temperatura se mantienen a 1 atm y 25°C. Las experiencias pasadas con este sistema han demostrado que al graficar la relación de la presión parcial $[(p_{NO_2})_{salida}/(p_{NO_2})_{entrada}]$ contra el tiempo, se obtiene una **curva de rompimiento** con la siguiente apariencia:



Usando la isoterma derivada en el inciso (a), determine el tiempo de rompimiento (en minutos) para el NO_2.

(c) El gel de sílice en la columna puede *regenerarse* (es decir, el NO_2 adsorbido puede eliminarse para que la columna de gel de sílice se vuelva a utilizar) aumentando la temperatura del lecho y/o purgando el lecho con aire limpio. Suponga que dicho proceso de regeneración requiere 1.5 horas para llevarse a cabo. Las paradas del proceso pueden impedirse instalando varias columnas de gel de sílice en paralelo, y usando una para la purificación mientras las otras se regeneran. ¿Cuál es el mínimo de columnas necesarias para lograr un proceso de operación continua?

6.101. Se agregaron diversas cantidades de carbón activado a una cantidad fija de solución cruda de azúcar de caña (48% por peso de sacarosa en agua) a 80°C. Se empleó un colorímetro para medir el color de las soluciones, R, el cual es proporcional a la concentración de trazas de impurezas desconocidas en la solución. Se obtuvieron los siguientes datos.

kg carbón/kg de sacarosa seca	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.030
R (unidades de color/kg de sacarosa)	20.0	10.6	6.0	3.4	2.0	1.0

La reducción en las unidades de color es una medida de la masa de impurezas (el adsorbato) adsorbidas sobre el carbón (el adsorbente).

(a) La forma general de la **isoterma de Freundlich** es

$$X_i^* = K_F c_i^\beta$$

donde X_i^* es la masa de i adsorbido/masa de adsorbente y c_i es la concentración de i en solución. Demuestre que la isoterma de Freundlich puede formularse para el sistema descrito antes como

$$\vartheta = K_F' R^\beta$$

donde ϑ es el porcentaje de eliminación de color/[masa de carbón/masa de sacarosa disuelta]. Después determine K_F' y β ajustando esta expresión a los datos dados, utilizando uno de los métodos gráficos de la sección 2.7.

(b) Calcule la cantidad de carbón que sería necesario agregar a una cuba que contuviera 1000 kg de la solución de azúcar al 48% por peso a 80°C para reducir el contenido de color al 2.5% del valor original.

Parte tres

Balances de energía

Capítulo 7

Energía y balances de energía

La energía es cara. Aún no hemos aprendido a emplear de manera eficaz el suministro, en apariencia inagotable, de energía gratuita del Sol, los vientos y las mareas; también es factible generar energía nuclear, pero la necesidad de la eliminación segura de los desechos radiactivos de los reactores nucleares es un problema grave aún por resolver y no se cuenta con suficientes caídas de agua ni presas como para proveer suficiente energía hidroeléctrica y cubrir las necesidades energéticas mundiales. Esto nos deja con la energía de los combustibles —al quemar un aceite, un gas o un sólido combustibles, se puede usar la energía liberada como fuente de energía térmica o (de manera indirecta) eléctrica.

Las industrias de proceso siempre han reconocido que desperdiciar energía reduce las ganancias, pero durante la mayor parte del siglo XX el costo de la energía constituyó casi siempre una parte insignificante del costo total del proceso y se toleraban graves ineficiencias operacionales. En la década de 1970, el drástico aumento en el precio del gas natural y el petróleo elevó el costo de la energía en gran proporción e intensificó la necesidad de eliminar el consumo innecesario de la misma. Si una planta utiliza más energía que sus competidores, es posible que sus productos queden fuera de precio en el mercado.

Una de las tareas principales del ingeniero al diseñar un proceso consiste en justificar con cuidado la energía que entra y sale de cada unidad de proceso y determinar los requerimientos energéticos totales de éste. Para ello, recurre a escribir los **balances de energía** de manera muy similar a los balances de materia que se describen para explicar los flujos de masa que entran y salen del proceso y de sus unidades. Los siguientes son problemas que por lo general se resuelven por balances de energía.

1. ¿Qué potencia (energía/tiempo) se requiere para bombear 1250 m^3/h de agua de un tanque de almacenamiento a una unidad de proceso? (La respuesta determina el tamaño requerido del motor de la bomba.)
2. ¿Cuánta energía se requiere para transformar 2000 kg de agua a 30°C en vapor a 180°C?
3. Una mezcla de hidrocarburos se destila y produce un líquido y una corriente de vapor, cada uno con velocidad de flujo y composición calculables o conocidas. El aporte de energía a la columna de destilación proviene de la condensación de un vapor saturado a una presión de 15 bar. ¿A qué velocidad debe suministrarse el vapor para procesar 2000 mol/h de la mezcla de alimentación?
4. Una reacción química A $\rightarrow$ B muy exotérmica se lleva a cabo en un reactor continuo. Si se desea lograr una conversión de A de 75%, ¿a qué velocidad se debe transferir la energía desde el reactor para mantener su contenido a temperatura constante?
5. ¿Cuánto carbón debe quemarse cada día para producir suficiente energía y generar el vapor que mueve las turbinas para producir suficiente electricidad para cubrir los requerimientos diarios de energía de una ciudad de 500,000 personas?
6. Un proceso químico consta de 4 reactores, 25 bombas y varios compresores, columnas de destilación, tanques de mezclado, evaporadores, prensas de filtrado y otras unidades para manejo y separación de materiales. Cada unidad individual requiere o libera energía.

(a) ¿Cómo puede diseñarse la operación del proceso para minimizar el requerimiento energético total? (Por ejemplo, ¿es posible transferir la energía liberada por una unidad de proceso emisora de energía a otra unidad que absorbe energía?

(b) ¿Cuál es el requerimiento energético total del proceso en su diseño final, y cuánto costará suministrar esta energía? (La respuesta podría determinar si el proceso es costeable o no.)

En este capítulo le mostramos cómo se formulan y aplican los balances de energía. La sección 7.1 define los tipos de energía que puede poseer un sistema de proceso y las maneras en que ésta se transmite desde y hacia el sistema. La sección 7.2 es un repaso del procedimiento para calcular la energía cinética y la energía potencial gravitacional de una corriente de proceso. Las secciones 7.3 y 7.4 derivan la ecuación general de balance de energía para sistemas cerrados (intermitentes o por lotes) y abiertos (semicontinuos y continuos), y las secciones 7.5 a 7.7 ilustran diversas formas de utilizar estas ecuaciones.

7.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Ennumerar una lista y definir en sus propias palabras los tres componentes de la energía total de un sistema de proceso y las dos formas de transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores. Señalar las condiciones bajo las cuales calor y trabajo son positivos. Transformar la energía o la potencia (energía/tiempo) expresada en cualquier tipo de unidades (p. ej., J, dina·cm, Btu, $ft \cdot lb_f/h$, kW, hp) a su equivalente en cualquier otra unidad dimensionalmente consistente.
- Calcular la energía cinética de un cuerpo de masa m que se desplaza con velocidad u, o la velocidad de transporte de energía cinética de una corriente que se desplaza con una velocidad de flujo másico $\dot{m}$ y velocidad u. Calcular la energía potencial gravitacional de un cuerpo de masa m a una altura z, o la velocidad de transporte de energía potencial gravitacional de una corriente que se desplaza con velocidad de flujo másico $\dot{m}$ a una elevación z, donde z es la altura sobre un plano de referencia en el cual la energía potencial se define como igual a cero.
- Definir los términos **sistema de proceso cerrado**, **sistema de proceso abierto**, **proceso isotérmico** y **proceso adiabático**. Escribir la primera ley de la termodinámica (la ecuación de balance de energía) para un sistema de proceso cerrado, e indicar las condiciones en las cuales es posible despreciar cada uno de los cinco términos del balance. Dada la descripción de un sistema de proceso cerrado, simplificar el balance de energía y despejar cualquier término que no se especifique en la descripción del proceso.
- Definir los términos **trabajo de flujo**, **trabajo de flecha**, **energía interna específica, volumen específico** y **entalpia específica**. Escribir el balance de energía para un sistema de proceso abierto en términos de la entalpia y el trabajo de flecha, e indicar las condiciones bajo las cuales es posible despreciar cada uno de los cinco términos. Dada la descripción de un sistema de proceso abierto, simplificar el balance de energía y despejar cualquier término que no se especifique en la descripción del proceso.
- Indicar por qué nunca es posible conocer los valores reales de $\hat{U}$ y $\hat{H}$ para una especie dada en un **estado** específico (temperatura, presión y fase) y definir el concepto de **estado de referencia**. Explicar en sus propias palabras la afirmación: "La entalpia específica del CO(g) a 100°C y 0.5 atm en relación al CO(g) a 500°C y 1 atm, es −12,141 J/mol". (Su explicación debe incluir un proceso en el cual el gas de monóxido de carbono pase de un estado a otro.)
- Explicar por qué el estado de referencia utilizado para generar una tabla de energías internas específicas o entalpias es irrelevante cuando se desea calcular ΔU o ΔH para un proceso. (El término "propiedad de estado" debe aparecer en su explicación.)
- Dado un proceso en el cual la masa específica m de una especie pasa de un estado a otro, y disponiendo de valores tabulados de $\hat{U}$ o $\hat{H}$ de la especie en sus estados inicial y final, calcular ΔU o ΔH. Dados los valores de $\hat{V}$ en cada estado, calcular ΔH a partir de la ΔU calculada antes o viceversa. Llevar a cabo los cálculos correspondientes para determinar $\Delta \dot{U}$ y $\Delta \dot{H}$ para una corriente con velocidad de flujo másico $\dot{m}$ que pasa de un estado a otro.

- Usar las tablas de vapor saturado y sobrecalentado (tablas B.5, B.6 y B.7) para determinar (a) si el agua a una temperatura y presión dadas es un líquido, vapor saturado o vapor sobrecalentado; (b) el volumen específico, la energía interna y la entalpia específicas del agua líquida o el vapor a determinadas temperatura y presión; (c) la presión del vapor del agua a temperatura específica; (d) el punto de ebullición del agua a presión específica; y (e) el punto de rocío de un vapor sobrecalentado a presión específica.
- Explicar la importancia de las energías internas y las entalpias específicas tabuladas en las tablas de vapor (B.5, B.6 y B.7), recordando que nunca es posible conocer los valores verdaderos de ninguna de estas variables en un estado determinado. Dado cualquier proceso en el cual una masa específica (o velocidad de flujo másico) de agua cambia de un estado a otro, emplear las tablas de vapor para calcular ΔU (o $\Delta\dot{U}$) y/o ΔH (o $\Delta\dot{H}$).
- Dada la descripción de un proceso no reactivo para el cual se dispone de las energías internas o las entalpias específicas en todos los estados de entrada y salida para las especies del proceso, (a) dibujar y marcar en su totalidad el diagrama de flujo, incluyendo Q y W (o $\dot{Q}$ y $\dot{W}_s$ para un sistema abierto) si sus valores se especifican o se piden en el enunciado del problema; (b) hacer un análisis de los grados de libertad; y (c) escribir las ecuaciones necesarias (incluyendo el balance de energía simplificado en la forma apropiada) para determinar todas las variables solicitadas.
- Comenzando por una ecuación de balance de un sistema abierto, derivar la ecuación de balance de energía mecánica en estado estacionario (ecuación 7.7-2) para un fluido incompresible y simplificar más esta expresión para derivar la ecuación de Bernoulli. Ennumerar las suposiciones realizadas para derivar esta última ecuación.
- Dadas las condiciones de un fluido (presión, velocidad de flujo, velocidad, elevación) en la entrada y la salida de un sistema abierto, y los valores de las pérdidas por fricción y el trabajo de flecha dentro del sistema, sustituir cantidades conocidas en el balance de energía mecánica (o en la ecuación de Bernoulli, si es posible despreciar las pérdidas por fricción y el trabajo de flecha) y resolver la ecuación para cualquier incógnita.

7.1 FORMAS DE ENERGÍA: LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La energía total de un sistema tiene tres componentes:

1. **Energía cinética:** aquella debida al movimiento traslacional del sistema como un todo en relación con determinado marco de referencia (por lo general la superficie terrestre) o a la rotación del sistema en torno a un eje. En este libro sólo estudiaremos la energía cinética traslacional.
2. **Energía potencial:** la que se debe a la posición del sistema en un campo de potencia (gravitacional o electromagnético). En este libro sólo estudiaremos la energía potencial gravitacional.
3. **Energía interna:** toda la que posee un sistema además de sus energías cinética y potencial; por ejemplo, la debida al movimiento de las moléculas en relación al centro de masa del sistema, al movimiento rotacional y vibracional, y a las interacciones electromagnéticas de las moléculas, y al movimiento e interacciones de los constituyentes atómicos y subatómicos de estas últimas.

Supongamos que un sistema de proceso es **cerrado**, es decir, no hay transferencia de masa a través de sus fronteras mientras el proceso se realiza. La energía puede transmitirse entre un sistema de este tipo y sus alrededores de dos maneras:

1. En forma de **calor** o energía que fluye como resultado de la diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores. La dirección del flujo siempre es de la temperatura más alta a la más baja. *El calor se define como positivo cuando se transfiere de los alrededores al sistema.*
2. Como **trabajo** o energía que fluye en respuesta a cualquier fuerza impulsora que no sea una diferencia de temperatura, como una fuerza, una torque (momento de torsión) o un voltaje. Por ejemplo, si un gas se expande dentro de un cilindro y mueve un pistón contra una fuerza restrictiva, el gas realiza trabajo sobre el pistón (se transfiere energía en forma de trabajo del gas a sus alrededores, los cuales incluyen el pistón). *En este libro, el trabajo se define como positivo cuando el sistema lo realiza sobre sus alrededores.* (*Nota:* en ocasiones se emplea una convención de

signo opuesto. La decisión es arbitraria, siempre y cuando se utilice de manera consistente; sin embargo, para evitar confusiones al leer referencias termodinámicas, debe estar seguro de la convención adoptada en cada caso.)

Los términos "trabajo" y "calor" se refieren sólo a la energía que se transfiere: puede hablar del calor o el trabajo que se añade o desprende del sistema, pero no tiene sentido hablar del calor o el trabajo que posee o contiene el sistema.

La energía, al igual que el trabajo, tiene unidades de fuerza multiplicada por la distancia: por ejemplo, joules (N·m), ergs (dina·cm) y ft·lb_f. También es común usar unidades de energía definidas en términos de la cantidad de calor que debe transferirse a una masa específica de agua para aumentar su temperatura en un intervalo específico a presión constante de 1 atm. La siguiente tabla incluye las unidades más comunes de este tipo.

Unidad	Símbolo	Masa de agua	Intervalo de temperatura
Kilogramo-caloría o kilocaloría	kcal	1 kg	15°C a 16°C
Gramo-caloría o caloría	cal	1 g	15°C a 16°C
Unidad térmica británica	Btu	1 lbm	60°F a 61°F

Es posible realizar conversiones entre éstas y otras unidades de energía usando los factores de conversión de la tabla de la cara interna de la cubierta delantera del libro.

El principio básico de todos los balances de energía es la ley de conservación de la energía, la cual dice que la energía no se crea ni se destruye. Esta ley también se conoce como **primera ley de la termodinámica**. En su forma más general, la primera ley señala que la velocidad a la cual las corrientes de entrada llevan energía (cinética + potencial + interna) a un sistema, más la velocidad a la cual dicha energía entra a este último como calor, menos la velocidad a la cual la energía sale del sistema a través de las corrientes de salida, menos la velocidad a la cual sale a manera de trabajo, es igual a la velocidad de acumulación de energía en dicho sistema. (Es decir, acumulación = entradas − salidas, como sería de esperarse.)

En este punto, en vez de presentar la ecuación en su manera más general, llegaremos a ella por etapas. La siguiente sección revisa cómo evaluar las energías cinética y potencial de un objeto y muestra que estos cálculos pueden extenderse con facilidad para determinar las velocidades a las cuales una corriente de flujo transporta las energías cinética y potencial. La sección 7.3 presenta una forma integrada de la ecuación de balance transitorio que describe el comportamiento de un sistema entre sus estados inicial y final. Esta forma de la ecuación es de particular utilidad para analizar sistemas de proceso por lotes. En la sección 7.4 se desarrolla la primera ley para un proceso continuo en estado estacionario.

La mayoría de los sistemas de proceso se analizan de manera conveniente mediante una de las dos formas de la ecuación de balance de energía que se presentan en las secciones 7.3 y 7.4. Para realizar los cálculos de balance sobre energía en otros tipos de procesos, como los semiintermitentes o los continuos en etapa inicial o de parada, se requiere la ecuación completa de balance transitorio de energía. Ésta se analiza de manera introductoria en el capítulo 11. Encontrará una explicación a fondo de la ecuación completa en cursos y libros de termodinámica.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué formas de energía puede poseer un sistema? ¿En qué formas se puede transferir energía hacia y desde un sistema cerrado?
2. ¿Por qué carece de significado hablar del calor que posee un sistema?
3. Suponga que la energía inicial de un sistema (interna + cinética + potencial) es E_i, la energía final es E_f, y que una cantidad Q de energía se transfiere de los alrededores al sistema como calor y otra cantidad W pasa del sistema a los alrededores como trabajo. Según la primera ley de la termodinámica, ¿cómo deben estar relacionadas E_i, E_f, Q y W?

7.2 ENERGÍAS CINÉTICA Y POTENCIAL

La energía cinética, E_k(J), de un objeto de masa m(kg) que se mueve con velocidad u(m/s) en relación con la superficie de la Tierra es

$$E_k = \frac{1}{2} mu^2 \tag{7.2-1a}$$

Si un fluido entra a un sistema con una velocidad de flujo másico $\dot{m}$(kg/s) a velocidad uniforme u(m/s), se tiene que

$$\dot{E}_k = \frac{1}{2} \dot{m}u^2 \tag{7.2-1b}$$

$\dot{E}_k$(J/s) se puede considerar como la velocidad a la cual el fluido transporta a la energía cinética al sistema.

EJEMPLO 7.2-1 ***Energía cinética transportada por una corriente que fluye***

El agua fluye hacia una unidad de proceso a través de una tubería de 2 cm de DI a velocidad de 2.00 m^3/h. Calcule $\dot{E}_k$ para esta corriente en joules/segundo.

SOLUCIÓN Primero calcule la velocidad lineal (que es igual a la velocidad de flujo volumétrico dividida entre el área de corte transversal de la tubería) y la velocidad del flujo másico del fluido:

$$u = \frac{2.00\ \text{m}^3}{\text{h}}\left|\frac{100^2\ \text{cm}^2}{1^2\ \text{m}^2}\right|\frac{}{\pi(1)^2\ \text{cm}^2}\left|\frac{1\text{h}}{3600\ \text{s}}\right. = 1.77\ \text{m/s}$$

$$\dot{m} = \frac{2.00\ \text{m}^3}{\text{h}}\left|\frac{1000\ \text{kg}}{\text{m}^3}\right|\frac{1\ \text{h}}{3600\ \text{s}} = 0.556\ \text{kg/s}$$

Después, de la ecuación 7.2-1b,

$$\dot{E}_k = \frac{0.556\ \text{kg/s}}{2}\left|\frac{(1.77)^2\ \text{m}^2}{\text{s}^2}\right|\frac{1\ \text{N}}{1\ \text{kg}\cdot\text{m/s}^2} = 0.870\ \text{N}\cdot\text{m/s} = \boxed{0.870\ \text{J/s}}$$

La energía potencial gravitacional de un objeto de masa m es

$$E_p = mgz \tag{7.2-2a}$$

donde g es la aceleración de la gravedad y z es la altura del objeto por arriba de un plano de referencia, en el cual E_p se define de manera arbitraria como cero. Si el fluido entra a un sistema con velocidad de flujo másico $\dot{m}$ y elevación z en relación con el plano de referencia de energía potencial, entonces

$$\dot{E}_p = \dot{m}gz \tag{7.2-2b}$$

$\dot{E}_p$(J/s) puede considerarse, en consecuencia, como la velocidad a la cual el fluido transporta a la energía potencial gravitacional hacia el sistema. Como por lo general nos interesa el *cambio* de energía potencial cuando un cuerpo o fluido se desplaza de una elevación a otra $[\dot{E}_{p2} - \dot{E}_{p1} = \dot{m}g(z_2 - z_1)]$, la elevación que se elija como plano de referencia no es importante.

EJEMPLO 7.2-2 ***Incremento de la energía potencial de un fluido en movimiento***

Se bombea petróleo crudo a razón de 15.0 kg/s desde un punto que se encuentra a 220 metros por debajo de la superficie terrestre hasta un punto que está 20 metros más arriba del nivel del suelo. Calcule la velocidad de incremento de energía potencial concomitante.

SOLUCIÓN Los subíndices 1 y 2 denotarán el primer y el segundo puntos, respectivamente:

$$\Delta \dot{E}_p = \dot{E}_{p2} - \dot{E}_{p1} = \dot{m}g(z_2 - z_1)$$

$$= \frac{15.0\ \text{kg}}{\text{s}} \left| \frac{9.81\ \text{m}}{\text{s}^2} \right| \frac{1\ \text{N}}{1\ \text{kg·m/s}^2} \left| [20 - (-220)]\ \text{m} \right.$$

$$= 35{,}300\ \text{N·m/s} = \boxed{35{,}300\ \text{J/s}}$$

La respuesta también podría expresarse como 35,300 W o 35.3 kW. Una bomba tendría que proporcionar por lo menos toda esta potencia para elevar el petróleo a la velocidad dada.

AUTOEVALUACIÓN Un gas fluye por una tubería larga de diámetro constante. La salida de la tubería está más arriba que la entrada y la presión del gas de la salida es menor que la de la entrada. La temperatura del gas es constante en toda la tubería y el sistema está en estado estacionario.

1. ¿Cómo se compara la velocidad de flujo másico en la entrada y la salida? ¿Y las densidades? ¿Y las velocidades de flujo volumétrico? (Suponga comportamiento de gas ideal.)
2. Diga si el cambio de energía potencial del gas de la entrada a la salida es positivo, negativo o cero. ¿Qué hay del cambio de energía cinética?

7.3 BALANCES DE ENERGÍA EN SISTEMAS CERRADOS

Se dice que un sistema es **abierto** o **cerrado** dependiendo de que la masa cruce o no las fronteras del sistema durante el tiempo cubierto por el balance de energía. Por definición, un sistema de proceso por lotes es cerrado, y los sistemas semicontinuos y continuos son abiertos.

Es posible escribir el balance de energía integral para un sistema cerrado entre dos instantes dados. Como la energía no puede crearse ni destruirse, los términos de generación y consumo del balance general (4.2-1) se cancelan, lo cual deja:

$$\text{acumulación} = \text{entrada} - \text{salida} \qquad \textbf{(7.3-1)}$$

Al derivar el balance integral de masa para un sistema cerrado en la sección 4.2c se eliminaron los términos de entrada y salida, ya que, por definición, la masa no atraviesa las fronteras de un sistema cerrado. Sin embargo, es posible que se transfiera energía a través de las fronteras como calor o trabajo, de manera que es imposible eliminar en forma automática el lado derecho de la ecuación 7.3-1. Igual que en los balances de masa, no obstante, el término de acumulación es igual al valor final de la cantidad balanceada (en este caso, la energía del sistema), menos el valor inicial de esta cantidad. Por tanto, la ecuación 7.3-1 puede escribirse:

$$\begin{array}{c}\text{energía final}\\ \text{del sistema}\end{array} - \begin{array}{c}\text{energía inicial}\\ \text{del sistema}\end{array} = \begin{array}{c}\text{energía neta transferida}\\ \text{al sistema (entradas} - \text{salidas)}\end{array} \qquad \textbf{(7.3-2)}$$

Ahora

$$\text{energía inicial del sistema} = U_i + E_{ki} + E_{pi}$$
$$\text{energía final del sistema} = U_f + E_{kf} + E_{pf}$$
$$\text{energía transferida} = Q - W$$

donde los subíndices i y f se refieren los estados inicial y final del sistema y U, E_k, E_p, Q y W representan la energía interna, la cinética, la potencial, el calor transferido al sistema procedente de sus alrededores, y el trabajo realizado por el sistema sobre sus alrededores. En consecuencia, la ecuación 7.3-2 se transforma en

$$(U_f - U_i) + (E_{kf} - E_{ki}) + (E_{pf} - E_{pi}) = Q - W \qquad \textbf{(7.3-3)}$$

o, si se usa el símbolo Δ para representar (final − inicial),

$$\boxed{\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W} \qquad \textbf{(7.3-4)}$$

La ecuación 7.3-4 es la forma básica de la primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado. Al aplicar esta expresión a un proceso dado, debe tener en cuenta los siguientes puntos:

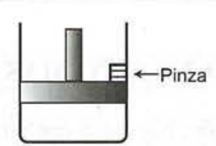
1. La energía interna de un sistema depende casi por entero de su composición química, su estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) y la temperatura de los materiales del sistema. Es independiente de la presión para los gases ideales y casi independiente de ésta para líquidos y sólidos. *Si no hay cambios de temperatura o de fase ni reacciones químicas en un sistema cerrado y si los cambios de presión son menores de unas cuantas atmósferas, entonces* $\Delta U \approx 0$.
2. *Si el sistema no tiene aceleración,* $\Delta E_k = 0$. *Si el sistema no se eleva ni cae, entonces* $\Delta E_p = 0$.
3. *Si el sistema y sus alrededores están a la misma temperatura o si el sistema está perfectamente aislado, entonces* $Q = 0$ y el proceso se denomina **adiabático**.
4. El trabajo realizado sobre o por un sistema cerrado se logra por el desplazamiento de sus fronteras contra una fuerza de resistencia, o el paso de corriente eléctrica o de radiación a través de dichas fronteras. Algunos ejemplos del primer tipo de trabajo son el movimiento de un pistón, o la rotación de un eje que se proyecta a través de las fronteras del sistema. *Si no hay partes móviles ni corrientes eléctricas ni radiaciones en las fronteras del sistema, entonces* $W = 0$.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué significan los términos sistema cerrado y sistema abierto? ¿Qué es un proceso adiabático?
2. Si se agregan 250 J a un sistema en forma de calor, ¿cuál será el valor de Q en la ecuación de balance de energía? Si se realizan 250 J de trabajo sobre el sistema, ¿cuál es el valor de W?
3. Si un sistema cerrado tiene una energía interna de 100 kcal al comenzar un proceso y 50 kcal al finalizar, ¿cuál es el valor de ΔU?
4. ¿Bajo qué circunstancias se podría considerar que U es independiente de la presión para una sustancia pura?

EJEMPLO 7.3-1 ***Balance de energía en un sistema cerrado***

Un cilindro con un pistón móvil contiene gas.



La temperatura inicial del gas es 25°C.

El cilindro se coloca en agua hirviendo y el pistón se mantiene en una posición fija. Se transfiere una cantidad de calor de 2.00 kcal al gas, el cual se equilibra a 100°C (y una presión más alta). Después se libera el pistón y el gas realiza 100 J de trabajo para mover al pistón a su nueva posición de equilibrio. La temperatura final del gas es de 100°C.

Escriba la ecuación de balance de energía para cada una de las dos etapas de este proceso, y resuelva en cada caso el término desconocido de energía en la ecuación. Al resolver el problema, considere que el gas en el cilindro constituye el sistema, ignore el cambio de energía potencial del gas mientras el pistón se desplaza en dirección vertical, y suponga comportamiento ideal del gas. Exprese todas las energías en joules.

SOLUCIÓN **1.**

25°C
Estado inicial

100°C
Estado final

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W \text{ (Ecuación 7.3-4)}$$

$\Delta E_k = 0$ (el sistema es estacionario)
$\Delta E_p = 0$ (no hay desplazamiento vertical)
$W = 0$ (las fronteras no se mueven)

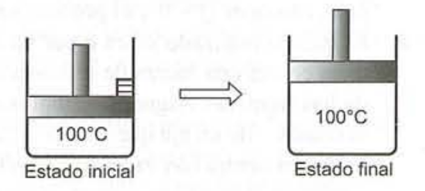
$$\Delta U = Q$$

$Q = 2.00$ kcal

$$\Delta U = \frac{2.00 \text{ kcal}}{} \left| \frac{10^3 \text{ cal}}{\text{kcal}} \right| \frac{1 \text{ J}}{0.23901 \text{ cal}} = \boxed{8370 \text{ J} = \Delta U}$$

Por tanto, el gas gana 8370 J de energía interna al pasar de 25°C a 100°C.

2.



$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

$\Delta E_k = 0$ (el sistema es estacionario en los estados inicial y final)
$\Delta E_p = 0$ (considerada insignificante por hipótesis)
$\Delta U = 0$ (U sólo depende de T para un gas ideal, y T no cambia)

$$0 = Q - W$$

$W = +100$ J (¿Por qué es positivo?)

$$\boxed{Q = 100 \text{ J}}$$

Así, se transfieren 100 J de calor adicionales al gas a medida que éste se expande y se vuelve a equilibrar a 100°C.

7.4 BALANCES DE ENERGÍA EN SISTEMAS ABIERTOS EN ESTADO ESTACIONARIO

Por definición, hay masa que atraviesa las fronteras de un sistema de proceso abierto a medida que éste ocurre. Para introducir masa al sistema es necesario realizar trabajo sobre el mismo y cuando emerge masa del sistema se lleva a cabo trabajo sobre los alrededores. Ambos términos de trabajo deben incluirse en el balance de energía.

La sección 7.4a describe cómo calcular el trabajo (o de manera más precisa, la proporción de energía transferida como trabajo) que se requiere para desplazar un fluido a través de un sistema de proceso continuo; en la sección 7.4b repasamos los conceptos de variables intensivas y extensivas presentados en el capítulo 6 e introducimos el concepto de propiedades específicas de una sustancia. La sección 7.4c emplea los resultados de las dos secciones anteriores para derivar el balance de energía para un sistema abierto en estado estacionario.

7.4a Trabajos de flujo y de flecha

La velocidad neta de trabajo realizado por un sistema abierto sobre sus alrededores se expresa como:

$$\dot{W} = \dot{W}_s + \dot{W}_{fl} \qquad \textbf{(7.4-1)}$$

donde

$\dot{W}_s$ = **trabajo de flecha** o velocidad de trabajo realizada por el fluido del proceso sobre alguna parte móvil dentro del sistema (p. ej., el rotor de una bomba).

$\dot{W}_{fl}$ = **trabajo de flujo** o velocidad de trabajo realizado por el fluido en la salida del sistema, menos la velocidad de trabajo realizada sobre el fluido en la entrada del sistema

Para derivar la expresión de $\dot{W}_{fl}$ consideraremos, de inicio, un sistema de una entrada y una salida, como el que mostramos aquí:

$\dot{V}_{entrada}(m^3/s)$, $P_{entrada}(N/m^2)$ → UNIDAD DE PROCESO → $\dot{V}_{salida}(m^3/s)$, $P_{salida}(N/m^2)$

El fluido a presión $P_{entrada}(N/m^2)$ entra a una tubería a velocidad de flujo volumétrico $\dot{V}_{entrada}(m^3/s)$ y sale a presión $P_{salida}(N/m^2)$ y con una velocidad de flujo volumétrico $\dot{V}_{salida}(m^3/s)$. El fluido que entra al sistema experimenta el trabajo realizado sobre él por el fluido que se encuentra justo detrás, a razón de

$$\dot{W}_{entrada}(N{\cdot}m/s) = P_{entrada}(N/m^2)\ \dot{V}_{entrada}(m^3/s) \tag{7.4-2}$$

mientras que el fluido que sale del sistema lleva a cabo un trabajo sobre los alrededores a razón de

$$\dot{W}_{salida} = P_{salida}\ \dot{V}_{salida} \tag{7.4-3}$$

La velocidad neta a la cual el sistema realiza el trabajo en la entrada y en la salida es, por tanto,

$$\dot{W}_{fl} = P_{salida}\ \dot{V}_{salida} - P_{entrada}\ \dot{V}_{entrada} \tag{7.4-4}$$

Si varias corrientes de entrada y de salida llegan y se van del sistema, los productos $P\dot{V}$ para cada corriente deben sumarse para determinar $\dot{W}_{fl}$.

AUTOEVALUACIÓN Un líquido incompresible fluye por una tubería horizontal recta. La fricción del fluido en el interior de la tubería provoca que se transfiera una pequeña cantidad de calor del fluido; para compensar, debe realizarse trabajo de flujo sobre el fluido para desplazarlo a través del sistema (de modo que $\dot{W}_{fl}$ es menor que cero).

1. ¿Cómo se relacionan $\dot{V}_{entrada}$ y $\dot{V}_{salida}$ donde $\dot{V}$ es la velocidad de flujo volumétrico del líquido? (Recuerde que el fluido es incompresible.)
2. ¿Cómo deben relacionarse las presiones $P_{entrada}$ y P_{salida}? (¿$P_{entrada} > P_{salida}$, $P_{entrada} = P_{salida}$ o $P_{entrada} < P_{salida}$?)

7.4b Propiedades específicas y entalpia

Como se observó en la sección 6.2, las propiedades de un material de proceso pueden ser extensivas (proporcionales a la cantidad de materia) o intensivas (independientes de esa cantidad). La masa, el número de moles y el volumen (o las velocidades de flujo másico, de flujo molar y de flujo volumétrico de una corriente continua), y las energías cinética, potencial e interna (o las velocidades de transporte de estas cantidades en una corriente continua) son propiedades extensivas, mientras que temperatura, presión y densidad son propiedades intensivas.

Una **propiedad específica** es una cantidad intensiva que se obtiene dividiendo una propiedad extensiva (o su velocidad de flujo) entre la cantidad total (o velocidad de flujo) del material del proceso. De este modo, si el volumen de un fluido es 200 cm³ y la masa de éste es 200 g, su **volumen específico** es 1 cm³/g. De manera similar, si la velocidad de flujo másico de una corriente es 100 kg/min y la de flujo volumétrico es 150 L/min, el volumen específico del material de la corriente es (150 L/min)(100 kg/min) = 1.5 L/kg si la velocidad a la cual esta corriente transporta a la energía cinética es 300 J/min; entonces la **energía cinética específica** del material es (300 J/min)/(100 kg/min) = 3 J/kg. *Emplearemos el símbolo ˆ para denotar una propiedad específica*; $\hat{V}$ denotará el volumen específico, $\hat{U}$ la energía interna específica, etcétera.

Si la temperatura y la presión de un material de proceso son tales que la energía interna específica del material es $\hat{U}$ (J/kg), entonces una masa m(kg) de este material tendrá una energía interna total de

$$U(J) = m(kg)\ \hat{U}(J/kg) \tag{7.4-5}$$

De manera similar, una corriente continua de este material con velocidad de flujo másico $\dot{m}$(kg/s) transporta energía interna a una velocidad de

$$\dot{U}(J/s) = \dot{m}(kg/s)\ \hat{U}(J/kg) \tag{7.4-6}$$

Una propiedad que se presenta en la ecuación de balance de energía para sistemas abiertos (sección 7.4c) es la **entalpia específica**, que se define como:

$$\hat{H} \equiv \hat{U} + P\hat{V} \qquad \textbf{(7.4-7)}$$

donde P es la presión total y $\hat{U}$ y $\hat{V}$ son la energía interna y el volumen específicos. Las constantes de los gases tabuladas en la cara interna de la cubierta trasera de este libro son una fuente conveniente para obtener los factores de conversión necesarios y evaluar $\hat{H}$ a partir de la ecuación 7.4-7, como muestra el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 7.4-1 ***Cálculo de la entalpia***

La energía específica del helio a 300 K y 1 atm es 3800 J/mol, y su volumen molar específico a las mismas temperatura y presión es 24.63 L/mol. Calcule la entalpia específica del helio a esta temperatura y presión y la velocidad a la cual transporta entalpia una corriente de helio a 300 K y 1 atm, con una velocidad de flujo molar de 250 kmol/h.

SOLUCIÓN

$$\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V} = 3800 \text{ J/mol} + 1 \text{ (1 atm)(24.63 L/mol)}$$

Para convertir el segundo término a joules se requiere el factor J/(L·atm). De la tabla de constantes de los gases que está en la cara interna de la cubierta trasera de este libro,

$$0.08206 \text{ L·atm/(mol·K)} = 8.314 \text{ J/(mol· K)}$$

Dividiendo el lado derecho entre el izquierdo se obtiene el factor deseado:

$$\frac{8.314 \text{ J/mol·K}}{0.08206 \text{ L·atm/(mol·K)}} = 101.3 \text{ J(L·atm)}$$

Por tanto,

$$\hat{H} = 3800 \text{ J/mol} + \frac{24.63 \text{ L·atm}}{\text{mol}} \left| \frac{101.3 \text{ J}}{1 \text{ L·atm}} \right. = \boxed{6295 \text{ J/mol}}$$

Si $\dot{n}$ = 250 kmol/h

$$\dot{H} = \dot{n}\hat{H} = \frac{250 \text{ kmol}}{\text{h}} \left| \frac{10^3 \text{ mol}}{\text{kmol}} \right| \frac{6295 \text{ J}}{\text{mol}} = \boxed{1.57 \times 10^9 \text{ J/h}}$$

La función de entalpia es importante en el análisis de sistemas abiertos, como demostraremos en la siguiente sección. Sin embargo, también se puede demostrar que *si un sistema cerrado se expande (o contrae) en contra de una presión externa constante, ΔE_k y ΔE_p son insignificantes, y el único trabajo realizado por o sobre el sistema es de expansión y, entonces, la ecuación de balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$.* En el problema 7.15 se pide comprobar lo anterior.

AUTOEVALUACIÓN La energía interna específica de cierto fluido es 200 cal/g.

1. ¿Cuál es la energía interna de 30 g de este fluido?
2. Si el fluido sale de un sistema a velocidad de flujo de 5 g/min, ¿a qué velocidad transportará energía interna fuera del sistema?
3. ¿Qué necesitaría saber para calcular la entalpia específica de este fluido?

7.4c El balance de energía de un sistema abierto en estado estacionario

La primera ley de la termodinámica para un sistema abierto en estado estacionario tiene la forma

$$\text{entrada} = \text{salida} \qquad \textbf{(7.4-8)}$$

(¿Por qué desaparecen los términos de acumulación, generación y consumo de la ecuación de balance general?) En este caso, "entrada" significa la velocidad total de transporte de energías cinética, potencial e interna por todas las corrientes de entrada al proceso, más la velocidad de transferencia de energía en la

entrada en forma de calor, y "salida" es la velocidad total de transporte de energía por las corrientes de salida, más la velocidad de transferencia de energía hacia afuera en forma de trabajo.

Si $\dot{E}_j$ denota la velocidad total de transporte de energía por la j-ésima corriente de entrada o de salida de un proceso, y $\dot{Q}$ y $\dot{W}$ se definen de nuevo como las velocidades de flujo de calor que entra y sale del proceso, entonces la ecuación 7.4-8 puede escribirse:

$$\dot{Q} + \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{E}_j = \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{E}_j + \dot{W}$$

$$\Downarrow$$

$$\sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{E}_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{E}_j = \dot{Q} - \dot{W} \tag{7.4-9}$$

Si $\dot{m}_j$, $\dot{E}_{kj}$, $\dot{E}_{pj}$ y $\dot{U}_j$ son las velocidades de flujo másico y las energías cinética, potencial e interna para la j-ésima corriente de proceso, entonces la velocidad total a la cual se transporta energía hacia dentro o afuera del sistema por esta corriente es

$$\dot{E}_j = \dot{U}_j + \dot{E}_{kj} + \dot{E}_{pj}$$

$$\Big\Downarrow \quad \dot{U}_j = \dot{m}_j\hat{U}_j,\quad \dot{E}_{kj} = \dot{m}_j u_j^2/2,\quad \dot{E}_{pj} = \dot{m}_j g z_j$$

$$\dot{E}_j = \dot{m}_j\left(\hat{U}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j\right) \tag{7.4-10}$$

donde u_j es la velocidad de la j-ésima corriente y z_j es la altura de esta corriente en relación con un plano de referencia en el cual $E_p = 0$.

El trabajo total $\dot{W}$ que realiza el sistema sobre sus alrededores es igual al trabajo de flecha $\dot{W}_s$ más el trabajo de flujo $\dot{W}_{fl}$ (ecuación 7.4-1). Si $\dot{V}_j$ es la velocidad de flujo volumétrico de la j-ésima corriente y P_j es la presión de esta corriente en el momento de cruzar la frontera del sistema, entonces, como se demuestra en la sección 7.4.a,

$$\dot{W}_{fl} = \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} P_j\dot{V}_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} P_j\dot{V}_j$$

$$\Big\Downarrow \quad \dot{V}_j = \dot{m}_j\hat{V}_j$$

$$\dot{W} = \dot{W}_s + \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j P_j\hat{V}_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j P_j\hat{V}_j \tag{7.4-11}$$

Sustituyendo la expresión para $\dot{E}_j$ de la ecuación 7.4-10 y la de $\dot{W}$ de la ecuación 7.4-11 en la ecuación 7.4-9 y colocando los términos $P\hat{V}$ en el lado izquierdo se obtiene

$$\sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j\left[\hat{U}_j + P_j\hat{V}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j\right] - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j\left[\hat{U}_j + P_j\hat{V}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j\right] = \dot{Q} - \dot{W}_s \tag{7.4-12}$$

La ecuación 7.4-12 podría usarse en todos los problemas de balance de energía de sistemas abiertos en estado estacionario. Sin embargo, por regla general, el término $\hat{U}_j + P_j\hat{V}_j$ se combina y se escribe como $\hat{H}_j$, la variable definida con anterioridad como entalpia específica. En términos de esta variable, la ecuación 7.4-12 se transforma en

$$\sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j\left(\hat{H}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j\right) - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j\left(\hat{H}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j\right) = \dot{Q} - \dot{W}_s \tag{7.4-13}$$

Por último, utilizaremos el símbolo Δ para denotar la salida total menos la entrada total, de modo que

$$\Delta\dot{H} = \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j\hat{H}_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j\hat{H}_j \tag{7.4-14a}$$

$$\Delta\dot{E}_\kappa = \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j u_j^2/2 - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j u_j^2/2 \tag{7.4-14b}$$

$$\Delta\dot{E}_\pi = \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j g z_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j g z_j \tag{7.4-14c}$$

En términos de estas cantidades, la ecuación 7.4-13 se transforma en

$$\boxed{\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}_s} \qquad \textbf{(7.4-15)}$$

La ecuación 7.4-15 indica que la velocidad neta a la cual se transfiere energía al sistema como calor y/o trabajo de flecha ($\dot{Q} - \dot{W}_s$), es igual a la diferencia entre las velocidades a las cuales la cantidad (entalpia + energía cinética + energía potencial) se transporta hacia dentro y hacia afuera del sistema ($\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$). Utilizaremos esta ecuación como punto inicial para la mayoría de los cálculos de balance energético en sistemas abiertos en estado estacionario.

Observe que si el proceso tiene una corriente de entrada y una de salida y no hay acumulación de masa en el sistema (de modo que $\dot{m}_{\text{entrada}} = \dot{m}_{\text{salida}} = \dot{m}$), la expresión para $\Delta\dot{H}$ de la ecuación 7.4-14a se simplifica a

$$\Delta\dot{H} = \dot{m}(\hat{H}_{\text{salida}} - \hat{H}_{\text{entrada}}) = \dot{m}\Delta\hat{H} \qquad \textbf{(7.4-16)}$$

Observe también que si una variable específica tiene el mismo valor para todas las corrientes de entrada y de salida, el término correspondiente de la ecuación 7.4-15 desaparece. Por ejemplo, si $\hat{H}$ es la misma para todas las corrientes, entonces, por la ecuación 7.4-14a

$$\Delta\dot{H} = \hat{H}\left[\sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j\right] \qquad \textbf{(7.4-17)}$$

Pero, a partir del balance total de masa, la cantidad entre corchetes (que es sólo la masa total que entra menos la masa total que sale) es igual a cero, y por tanto $\Delta\dot{H} = 0$, como se afirma.

AUTOEVALUACIÓN ¿Cómo simplificaría la ecuación 7.4-15 en cada uno de los siguientes casos?

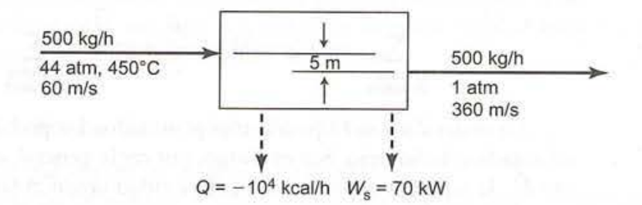
1. No hay partes móviles en el sistema.
2. El sistema y sus alrededores están a la misma temperatura.
3. Las velocidades lineales de todas las corrientes son las mismas.
4. Todas las corrientes entran y salen del proceso a una misma altura.

EJEMPLO 7.4-2

Balance de energía en una turbina

Quinientos kg por hora de vapor impulsan una turbina. El vapor entra a dicha turbina a 44 atm y 450°C con una velocidad lineal de 60 m/s y sale en un punto 5 m por debajo de la entrada de ésta, a presión atmosférica y velocidad de 360 m/s. La turbina aporta trabajo de flecha a razón de 70 kW, y las pérdidas de calor de la misma se estiman como 10^4 kcal/h. Calcule el cambio de entalpia específica asociado con el proceso.

SOLUCIÓN



Por la ecuación 7.4-15,

$$\Delta\dot{H} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \Delta\dot{E}_k - \Delta\dot{E}_p$$

Los términos de calor, trabajo y energías cinética y potencial se determinan en distintas unidades. Para evaluar $\Delta\dot{H}$, convertiremos cada término a kW (kJ/s) usando los factores de conversión que se dan en la cara interna de la cubierta delantera de este libro, observando primero que $\dot{m}$ = (500 kg/h/3600 s/h) = 0.139 kg/s.

$$\Delta\dot{E}_k = \frac{\dot{m}}{2}(u_2^2 - u_1^2) = \frac{0.139 \text{ kg/s}}{2}\left|\frac{1\text{N}}{1 \text{ kg·m/s}^2}\right|\frac{(360^2 - 60^2)\text{ m}^2}{\text{s}^2}\left|\frac{1 \text{ W}}{1 \text{ N·m/s}}\right|\frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ W}}$$

$$= 8.75 \text{ kW}$$

$$\Delta \dot{E}_p = \dot{m}g(z_2 - z_1) = \frac{0.139 \text{ kg/s}}{} \bigg| \frac{9.81 \text{ N}}{\text{kg}} \bigg| \frac{(-5) \text{ m}}{} \bigg| \frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ N·m/s}} = -6.81 \times 10^{-3} \text{kW}$$

$$\dot{Q} = \frac{-10^4 \text{ kcal}}{\text{h}} \bigg| \frac{1 \text{ J}}{0.239 \times 10^{-3} \text{ kcal}} \bigg| \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \bigg| \frac{1 \text{kW}}{10^3 \text{ J/s}} = -11.6 \text{ kW}$$

$$\dot{W}s = 70 \text{ kW}$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \Delta \dot{E}_k - \Delta \dot{E}_p = -90.3 \text{ kW}$$

Pero

$$\Delta \dot{H} = \dot{m}(\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \qquad \text{(por la ecuación 7.4-16)}$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \Delta \dot{H}/\dot{m}$$

$$= \frac{-90.3 \text{ kJ / s}}{0.139 \text{ kg / s}} = \boxed{-650 \text{kJ / kg}}$$

7.5 TABLAS DE DATOS TERMODINÁMICOS

7.5a Estados de referencia y propiedades de estado

No es posible conocer el valor absoluto de $\hat{U}$ o $\hat{H}$ para un material de proceso, pero puede determinarse el *cambio* en $\hat{U}$ ($\Delta\hat{U}$) o $\hat{H}$ ($\Delta\hat{H}$) correspondiente a un cambio de estado específico (temperatura, presión y fase). Esto puede realizarse, por ejemplo, llevando una masa conocida m de sustancia a través del cambio específico de estado, de manera que todos los términos del balance de energía, excepto ΔU (es decir, calor, trabajo y cambios de energías potencial y cinética) se conozcan. Una vez determinado $\Delta\hat{U}$ ($= \Delta U/m$), se puede calcular $\Delta\hat{H}$ para el mismo cambio de estado como $\Delta\hat{U} + \Delta P\hat{V}$.

Una manera conveniente de tabular cambios medidos de $\hat{U}$ o $\hat{H}$ es elegir una temperatura, una presión y un estado de agregación como **estado de referencia**, y elaborar una lista de $\Delta\hat{U}$ o $\Delta\hat{H}$ para los cambios desde este estado hacia una serie de otros estados. Por ejemplo, suponga que hay un cambio de entalpia para el monóxido de carbono, el cual pasa de un estado de referencia de 0°C y 1 atm a otros dos estados y que se obtienen los siguientes resultados:

$$CO(g, 0°C, 1 \text{ atm}) \rightarrow CO(g, 100°C, 1 \text{ atm}): \quad \Delta\hat{H}_1 = 2919 \text{ J/mol}$$
$$CO(g, 0°C, 1 \text{ atm}) \rightarrow CO(g, 500°C, 1 \text{ atm}): \quad \Delta\hat{H}_2 = 15{,}060 \text{ J/mol}$$

Como no podemos conocer $\hat{H}$ de manera absoluta, por conveniencia es posible asignarle el valor $\hat{H}_0 = 0$ al estado de referencia; entonces $\Delta\hat{H}_1 = \hat{H}_1 - 0 = \hat{H}_1$, $\Delta\hat{H}_2 = \hat{H}_2$, etcétera. Se puede construir una tabla para el CO a 1 atm:

T(°C)	$\hat{H}$(J/mol)
0	0
100	2919
500	15,060

Observe que el valor de 2919 J/mol para $\hat{H}$ a 100 °C *no* significa que el valor absoluto de la entalpia específica del CO a 100°C y 1 atm sea 2919 J/mol —no podemos conocer el valor absoluto de $\hat{H}$—, sino más bien significa que el *cambio* de $\hat{H}$ cuando el CO pasa desde el estado de referencia a 100°C y 1 atm, es 2919 J/mol. Por tanto, *podemos decir que la entalpia específica del CO a 100°C y 1 atm en relación al CO a 0°C y 1 atm es 2919 J/mol.*

Algunas tablas de entalpia dan los estados de referencia sobre los cuales se basan los valores de $\hat{H}$ que aparecen en la lista y otras no lo hacen; sin embargo, no necesita conocer el estado de referencia pa-

ra calcular $\Delta\hat{H}$ para la transición de un estado tabulado a otro. Si $\Delta\hat{H}_1$ es la entalpia específica en el estado 1 y $\hat{H}_2$ es la del estado 2, entonces $\Delta\hat{H}$ para la transición del estado 1 al 2 es igual a $\hat{H}_2 - \hat{H}_1$, sin importar el estado de referencia en el cual se basen $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$. (*Precaución*: si se usan dos tablas distintas, asegúrese de que $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ se basen en el mismo estado de referencia.) Por ejemplo, $\Delta\hat{H}$ para el CO que pasa de 100°C a 500°C a 1 atm es (15,060 − 2919) J/mol = 12,141 J/mol. Si se hubiera utilizado otro estado de referencia para generar las entalpias específicas del CO a 100°C y 500°C, $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ tendrían valores distintos, pero $\hat{H}_2 - \hat{H}_1$ aún sería 12,141 J/mol. (Vea el siguiente diagrama.)

$\hat{H}_{CO}$(J/mol) Ref: CO(g) @ 0°C, 1 atm		$\hat{H}_{CO}$(J/mol) Ref: CO(g) @ ?
15,060	500°C, 1 atm	12,560
2919	100°C, 1 atm	419
0	0°C, 1 atm	−2500

CO(100°C, 1 atm) → CO(500°C, 1 atm)

$$\Delta\hat{H} = (15{,}060 - 2919)\text{ J/mol} = (12{,}560 - 419)\text{ J/mol} = 12{,}141\text{ J/mol}$$

Este resultado conveniente es consecuencia del hecho de que $\hat{H}$, al igual que $\hat{U}$, es una **propiedad de estado** o de un componente del sistema cuyo valor sólo depende del estado del sistema (temperatura, presión, fase y composición) y no de la manera en que el sistema llegó a dicho estado.[1] Explicaremos este concepto de manera más amplia en el capítulo 8.

EJEMPLO 7.5-1 *Uso de las tablas de entalpia*

Los siguientes datos se tomaron de una tabla para cloruro de metilo saturado:

Estado	T(°F)	P(psia)	$\hat{V}$(ft³/lb$_m$)	$\hat{H}$(Btu/lb$_m$)
Líquido	−40	6.878	0.01553	0.000
Vapor	0	18.90	4.969	196.23
Vapor	50	51.99	1.920	202.28

1. ¿Qué estado de referencia se utilizó para generar las entalpias dadas?
2. Calcule $\Delta\hat{H}$ y $\Delta\hat{U}$ para la transición de vapor de cloruro de metilo saturado de 50°F a 0°F.
3. ¿Qué suposición efectuó para resolver la pregunta 2 respecto al efecto de la presión sobre la entalpia específica?

SOLUCIÓN

1. Líquido a −40°F y 6.878 psia (estado en el cual $\hat{H} = 0$). No requiere esta información para resolver la parte 2.
2. $\Delta\hat{H} = \hat{H}(0°F) - \hat{H}(50°F) = (196.23 - 202.28) = -6.05$ Btu/lb$_m$

$$\Delta\hat{U} = \Delta\hat{H} - \Delta P\hat{V} = \Delta\hat{H} - (P_{final}\hat{V}_{final} - P_{inicial}\hat{V}_{inicial})$$
$$= -6.05\text{ Btu/lb}_m - \frac{[(18.90)(4.969) - (51.99)(1.920)]\text{ ft}^3\cdot\text{psia/lb}_m}{} \left|\frac{1.987\text{ Btu}}{10.73\text{ ft}^3\cdot\text{psia}}\right.$$
$$= \boxed{-4.96\text{ Btu/lb}_m}$$

[1] No probaremos la afirmación de que Û y $\hat{H}$ satisfacen esta condición. Todas las referencias sobre termodinámica discuten este punto en detalle.

El valor del factor de conversión, Btu (ft^3·psia), se obtuvo de la tabla de constantes de los gases que se encuentra en la cara interna de la cubierta trasera del libro. (¡*Verifíquelo*!)

3. Se supuso que $\hat{H}$ era independiente de P.

En las tablas B.5 a B.9 de este libro y en las pp. 2-206 a 2-316 del *Manual de Perry*[2] encontrará tablas de entalpias y otras propiedades de estado de diversas sustancias.

AUTOEVALUACIÓN

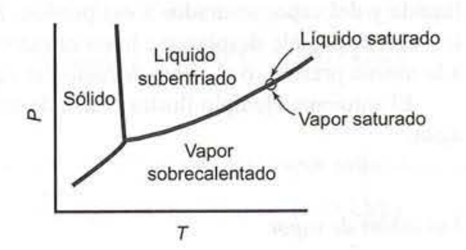
1. ¿Qué es una propiedad de estado?
2. La entalpia de un vapor A en relación con A líquido a 0°C y 1 atm es 5000 J/kg a 0°C y 1 atm, y 7500 J/kg a 30°C y 1 atm.
   (a) ¿Qué valor tiene $\hat{H}$ para A(1) a 0°C y 1 atm?
   (b) ¿Cuál es el valor aproximado de $\hat{H}$ para A(v) a 0°C y 5 atm?
   (c) ¿Cuál es el valor de $\Delta\hat{H}$ para el proceso

$$\text{A (v, 30°C, 1 atm)} \rightarrow \text{A (v, 0°C, 1 atm)?}$$

   ¿Depende la respuesta del estado de referencia empleado para generar la tabla de entalpias? ¿Por qué no?

7.5b Tablas de vapor

Recuerde el diagrama de fases para el agua (figura 6.1-1a, p. 241), el cual tiene la siguiente apariencia:



El agua pura puede coexistir como líquido y vapor sólo en los puntos pares temperatura-presión que caen sobre la curva del equilibrio vapor-líquido (EVL). En los puntos por arriba de la curva EVL (pero a la derecha de la curva del equilibrio sólido-líquido), el agua es un **líquido subenfriado**. En los puntos dentro de la curva EVL, el agua puede ser un **líquido** o un **vapor saturados** o una mezcla de ambos. En los puntos por debajo de la curva EVL, el agua es **vapor sobrecalentado**.

Durante muchos años, las recopilaciones de propiedades físicas de agua líquida, vapor saturado y vapor sobrecalentado en **tablas de vapor**, han sido referencias estándar para ingenieros químicos y mecánicos que estudian los ciclos del vapor para la generación de energía eléctrica. Las tablas B.5 a B.7 de este libro incluyen las tablas de vapor. Recomendamos que las consulte a medida que describimos lo que se encuentra en ellas.

La tabla B.5 indica las propiedades del agua líquida y el vapor saturados a temperaturas desde 0.01°C (la temperatura de punto triple) hasta 102°C. Las siguientes propiedades pueden determinarse para cada temperatura tabulada (y para temperaturas intermedias por interpolación):

- ***Columna 2.*** La presión, P(bar), correspondiente a una temperatura dada en la curva EVL —por definición, la presión de vapor del agua a una temperatura dada—. En vez de consultar una temperatura dada y encontrar la presión, puede buscar una presión dada en la segunda columna y encontrar la temperatura correspondiente al punto de ebullición en la primera.

---

[2]R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York.

- ***Columnas 3 y 4.*** Los volúmenes específicos, $\hat{V}$(m^3/kg), del agua líquida y el vapor saturado a la temperatura dada. Los inversos de estas cantidades son las densidades (kg/m^3) del agua líquida y el vapor.
- ***Columnas 5 y 6.*** Las energías internas específicas, $\hat{U}$(kJ/kg), del agua líquida y el vapor saturados a la temperatura dada, *en relación a un estado de referencia de agua líquida en el punto triple*. (Recuerde que nunca es posible conocer el valor absoluto de la energía interna o la entalpia, sino sólo cómo varían estas cantidades cuando la sustancia pasa de un estado a otro —en este caso, del estado de referencia a los estados que aparecen en la tabla.)
- ***Columnas 7-9.*** Las entalpias específicas $\hat{H}$(kJ/kg), del agua líquida saturada (columna 7) y el vapor saturado (columna 9) y la diferencia entre estas cantidades, conocida como el *calor de vaporización* (columna 8). El punto de referencia para los valores tabulados de $\hat{H}$ es de nuevo el agua líquida en el punto triple.

La tabla B.6 incluye las mismas propiedades que la tabla B.5, excepto que la presión se encuentra en la primera columna y la temperatura en la segunda, y la tabla abarca un rango de temperaturas y presiones mucho más amplio. Las tablas B.5 y B.6 se denominan en forma común *tablas de vapor saturado*.

La tabla B.7 —que se denomina *tabla de vapor sobrecalentado*— menciona los valores de $\hat{V}$, $\hat{U}$ y $\hat{H}$ del agua (las dos últimas propiedades en relación con el agua líquida en su punto triple) a *cualquier* temperatura y presión, no sólo en los puntos que se encuentran sobre la curva EVL. Si le dan la temperatura y presión, puede ubicar las propiedades del agua en la intersección de la columna correspondiente a la temperatura dada y la fila que corresponde a la presión dada. Si la intersección cae dentro de la región cerrada en la tabla limitada por la línea vertical a la izquierda de la columna de 50°C, la línea horizontal por debajo de la fila de 221.2 bar y la hipotenusa en zigzag, el agua es líquida; fuera de esta región, es vapor sobrecalentado.

Al consultar una presión en la primera columna de la tabla B.7, encontrará justo debajo de ella entre paréntesis la temperatura del punto de ebullición, y en las columnas 2 y 3 las propiedades del agua líquida y del vapor saturados a esa presión. Si se encuentra en un punto en la región de vapor sobrecalentado, es posible desplazarse hasta el extremo izquierdo para determinar la temperatura de saturación a la misma presión, o el *punto de rocío* del vapor sobrecalentado.

El siguiente ejemplo ilustra el uso de estas tablas para obtener datos de propiedades físicas para el agua.

EJEMPLO 7.5-2 ***Las tablas de vapor***

1. Determine la presión de vapor, la energía interna específica y la entalpia específica del vapor saturado a 133.5°C.
2. Demuestre que el agua a 400°C y 10 bar es vapor sobrecalentado y determine su volumen específico, su energía interna específica y su entalpia específica en relación con el agua líquida en su punto triple, y en su punto de rocío.
3. Demuestre que $\hat{U}$ y $\hat{H}$ para el vapor sobrecalentado dependen en gran medida de la temperatura y poco de la presión.

SOLUCIÓN Verifique los siguientes resultados.

1. La tabla B.5 no incluye la temperatura de 133.5°C, de modo que recurrimos a la tabla B.6. Para vapor saturado a la temperatura dada (columna 2),

$$p^* = 3.0 \text{ bar}, \hat{V} = 0.606 \text{ m}^3/\text{kg}, \hat{U} = 2543.0 \text{ kJ/kg}, \hat{H} = 2724.7 \text{ kJ/kg}$$

2. De la tabla B.7, $[T = 400°\text{C}, P = 10 \text{ bar}]$ cae fuera de la región cerrada, lo que demuestra que el agua es vapor sobrecalentado a estas temperatura y presión. La tabla también indica que en estas condiciones,

$$\hat{H} = 3264 \text{ kJ/kg}, \hat{U} = 2958 \text{ kJ/kg}, \hat{V} = 0.307 \text{ m}^3/\text{kg}, T_{dp} = 179.9°\text{C}$$

3. Vea las propiedades del agua a 400°C y 450°C, ambas a presión de 10 bar. Verá que $\hat{U}$ y $\hat{H}$ cambian casi en 3% cuando el agua pasa de la primera temperatura a la segunda (3264 kJ/kg → 3371 kJ/kg para $\hat{H}$, 2958 kJ/kg → 3041 kJ/kg para $\hat{U}$).

Ahora considere las propiedades a 10 bar y 20 bar, ambas a 400°C de temperatura. Aunque la presión se ha duplicado, los valores de $\hat{U}$ y $\hat{H}$ cambian mucho menos de 1%. Se obtendrían resultados similares para el agua líquida. La conclusión es que cuando se necesita un valor de $\hat{U}$ o $\hat{H}$ para el agua (o cualquier otra especie) a T y P dadas, se debe buscar la temperatura correcta —interpolando si es necesario— pero no tiene que encontrarlo a la presión exacta.

El siguiente ejemplo ilustra el uso de las tablas de vapor para resolver problemas de balance de energía.

EJEMPLO 7.5-3 ***Balance de energía de una turbina de vapor***

Se alimenta vapor a 10 bar absolutas con 190°C de sobrecalentamiento a una turbina, a razón de $\dot{m} = 2000$ kg/h. La operación de la turbina es adiabática y el efluente es vapor saturado a 1 bar. Calcule el trabajo producido por la turbina en kilowatts, despreciando los cambios de energías cinética y potencial.

SOLUCIÓN El balance de energía para este sistema abierto en estado estacionario es

$$\dot{W}_s = -\Delta\dot{H} = -\dot{m}(\hat{H}_{\text{salida}} - \hat{H}_{\text{entrada}})$$

(¿Por qué se elimina el término de calor?)

Vapor de entrada

La tabla B.7 indica que el vapor a 10 bar está saturado a 180°C (*verifíquelo*), de modo que la temperatura del vapor que entra es 180°C + 190°C = 370°C. Interpolando en la misma tabla,

$$\hat{H}_{\text{entrada}}(10 \text{ bar}, 370°\text{C}) = 3201 \text{ kJ/kg}$$

Vapor de salida

En la tabla B.6 o en la B.7 puede ver que la entalpia del vapor saturado a 1 bar es

$$\hat{H}_{\text{salida}}(1 \text{ bar, saturada}) = 2675 \text{ kJ/kg}$$

Balance de energía

$$\dot{W}_s = -\Delta\dot{H} = -\frac{2000 \text{ kg}}{\text{h}}\left|\frac{(2675 - 3201) \text{ kJ}}{\text{kg}}\right|\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}$$

$$= 292 \text{ kJ/s} = \boxed{292 \text{ kW}}$$

Por tanto, la turbina proporciona 292 kW de trabajo a sus alrededores.

La tabla B.7, de vapor sobrecalentado, indica los valores para el agua líquida y el vapor. Si desea determinar $\hat{H}$ para el agua líquida a temperatura T y presión P y no puede encontrarla con facilidad en esta tabla, podrá calcularla de la manera siguiente: (1) consulte $\hat{U}$ y $\hat{V}$ para el líquido *saturado* a la temperatura especificada en la tabla B.5; (2) suponga que estos valores son independientes de la presión y calcule $\hat{H}(P, T) = \hat{U} + P\hat{V}$. Más aún, si la presión no es excesiva (digamos, si es inferior a 10 bar) o si es desconocida, ignore la corrección $P\hat{V}$ y use la entalpia del líquido saturado $\hat{H}(T)$ que se da en la tabla B.5.

7.6 PROCEDIMIENTOS PARA EL BALANCE DE ENERGÍA

El dibujo y el marcado correctos del diagrama de flujo son fundamentales para resolver con eficiencia los problemas de balance de energía. Al marcar el diagrama de flujo, asegúrese de incluir toda la información que necesitará para determinar la entalpia específica de cada componente de la corriente, incluyendo las presiones y las temperaturas conocidas. Además, indique los estados de agregación de los

materiales de proceso cuando no sean obvios: por ejemplo, no escriba sólo H_2O, sino $H_2O(s)$, $H_2O(1)$ o $H_2O(v)$ dependiendo de que el agua esté presente como sólido, líquido o vapor.

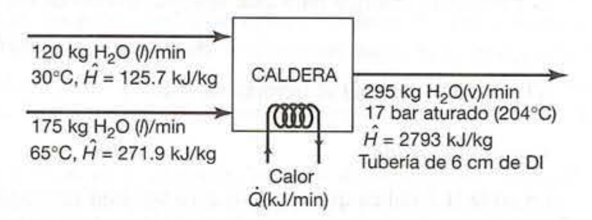
En el resto de este capítulo nada más consideraremos aquellas especies (como el agua) para las cuales se dispone de las energías internas o entalpias tabuladas. En los capítulos 8 y 9 explicaremos cómo elegir estados de referencia para calcular los valores requeridos de $\hat{U}$ y $\hat{H}$ en caso de que no se puedan encontrar los valores tabulados.

EJEMPLO 7.6-1 ***Balance de energía para un proceso de un componente***

Dos corrientes de agua se mezclan para formar la alimentación de una caldera. Los datos de proceso son los siguientes:

Corriente de alimentación 1	120 kg/min @ 30°C
Corriente de alimentación 2	175 kg/min @ 65°C
Presión de la caldera	17 bar (absolutas)

El vapor de salida emerge de la caldera a través de una tubería de 6 cm de DI. Calcule la alimentación requerida de calor en la caldera en kilojoules por minuto si el vapor que sale está saturado a la presión de esta última. Ignore las energías cinéticas de las corrientes de entrada del líquido.



SOLUCIÓN

1. ***Un primer paso para resolver problemas de este tipo es determinar (si es posible) las velocidades de flujo de todos los componentes de la corriente mediante balances de materiales.*** En este caso, resulta trivial escribir y resolver el balance de masa para el agua para determinar que la velocidad de flujo del vapor emergente es 295 kg/min.
2. ***A continuación determine las entalpias específicas de cada componente de la corriente.*** Las tablas B.5 y B.6 se utilizaron para determinar $\hat{H}$ para el agua líquida a 30°C y 65°C y para vapor saturado a 17 bar. La última entrada de la tabla también aporta la temperatura del vapor saturado correspondiente a esta presión (204°C). Observe que las entradas para el agua líquida corresponden a presiones que pueden o no igualar a las presiones reales de las corrientes de entrada (las cuales desconocemos); sin embargo, suponemos que la entalpia del agua líquida es casi independiente de la presión y usaremos los valores tabulados.
3. ***El paso final es escribir la forma adecuada del balance de energía y resolverlo para la cantidad deseada.*** Para este sistema de proceso abierto

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$$

$\dot{W}_s = 0$ (no hay partes móviles)

$\Delta\dot{E}_p = 0$ (una suposición general a menos que haya desplazamientos a través de grandes alturas)

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k$$

Evalúe $\Delta\dot{H}$

Por la ecuación 7.4-14a,

$$\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{m}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i\hat{H}_i$$

$$= \frac{295\text{ kg}}{\text{min}}\bigg|\frac{2793\text{ kJ}}{\text{kg}} - \frac{120\text{ kg}}{\text{min}}\bigg|\frac{125.7\text{ kJ}}{\text{kg}} - \frac{175\text{ kg}}{\text{min}}\bigg|\frac{271.9\text{ kJ}}{\text{kg}}$$

$$= 7.61 \times 10^5\text{ kJ/min}$$

Evalúe $\Delta \dot{E}_k$

En la tabla B.6 se ve que el volumen específico del vapor saturado a 17 bar es 0.1166 m^3/kg, y el área de corte transversal de la tubería de 6 cm de DI es

$$A = \pi R^2 = \frac{3.1416 \mid (3.00)^2\ \text{cm}^2 \mid 1\ \text{m}^2}{\mid \mid 10^4\ \text{cm}^2} = 2.83 \times 10^{-3}\ \text{m}^2$$

La velocidad del vapor es

$$u(\text{m/s}) = \dot{V}(\text{m}^3/\text{s})/A(\text{m}^2)$$

$$= \frac{295\ \text{kg} \mid 1\ \text{min} \mid 0.1166\ \text{m}^3 \mid}{\text{min} \mid 60\ \text{s} \mid \text{kg} \mid 2.83 \times 10^{-3}\ \text{m}^2}$$

$$= 202\ \text{m/s}$$

Entonces, como se supone que las energías cinéticas de las corrientes de entrada son insignificantes,

$$\Delta \dot{E}_k \approx (\dot{E}_k)_{\text{corriente de salida}} = \dot{m}u^2/2$$

$$= \frac{295\ \text{kg/min} \mid (202)^2\ \text{m}^2 \mid 1\ \text{N} \mid 1\ \text{kJ}}{2 \mid \text{s}^2 \mid 1\ \text{kg·m/s}^2 \mid 10^3\ \text{N·m}} = 6.02 \times 10^3\ \text{kJ/min}$$

Por último,

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k$$

$$= [7.61 \times 10^5 + 6.02 \times 10^3]\ \text{kJ/min}$$

$$= \boxed{7.67 \times 10^5\ \text{kJ/min}}$$

Observe que el cambio de energía cinética es apenas una fracción pequeña —cerca de 0.8%— del requerimiento total de energía para el proceso. Éste es un resultado típico, y no es raro que se desprecien los cambios de energías cinética y potencial (por lo menos como primera aproximación) en relación con los cambios de entalpia para aquellos procesos que incluyen cambios de fase, reacciones químicas o grandes variaciones de temperatura.

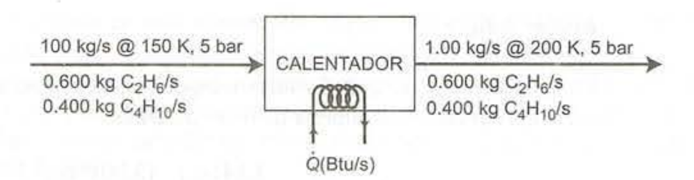
Cuando las corrientes de proceso contienen varios componentes, es necesario determinar por separado las entalpias específicas de cada componente y sustituirlas en la ecuación de balance de energía al evaluar $\Delta \dot{H}$. *Para mezclas de gases casi ideales o de líquidos con estructuras moleculares similares (p. ej. mezclas de parafina), puede suponer que* $\hat{H}$ *para un componente de la mezcla es la misma que* $\hat{H}$ *para la sustancia pura a las mismas temperatura y presión.* Los procedimientos a seguir para soluciones de gases o de sólidos en líquidos y para mezclas de líquidos diferentes se describen en el capítulo 8.

EJEMPLO 7.6-2 **Balance de energía para un proceso de dos componentes**

Una corriente de líquido que contiene 60.0% por peso de etano y 40.0% de *n*-butano se calentará de 150 K a 200 K a una presión de 5 bar. Calcule la entrada de calor necesaria por kilogramo de la mezcla, despreciando los posibles cambios de energía cinética y potencial, utilizando los datos de entalpia tabulados para C_2H_6 y C_4H_{10} y suponiendo que las entalpias de los componentes de la mezcla son las mismas que las de los componentes puros.

SOLUCIÓN ***Base: 1 kg/s de la mezcla***

Las entalpias del *n*-butano a 150 K y 5 bar y a 200 K y 5 bar se dan en la p. 2-223 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 2), y las del etano en las mismas condiciones se dan en la p. 2-234 de dicho manual. En el balance de energía se muestran los valores tabulados de entalpia.



No son necesarios los balances de materia, ya que sólo hay una corriente de entrada y una de salida y no se producen reacciones químicas, así que podemos proceder en forma directa a efectuar el balance de energía:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$$

$$\Big\Downarrow \quad \begin{array}{ll} \dot{W}_s = 0 & \text{(no hay partes móviles)} \\ \Delta\dot{E}_k = 0,\ \Delta\dot{E}_p = 0 & \text{(por hipótesis)} \end{array}$$

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H}$$

Como todos los materiales del proceso son gases, suponemos comportamiento de gases ideales y podemos igualar las entalpias de cada corriente a las sumas de las entalpias de sus componentes y escribir

$$\dot{Q} = \Delta\hat{H} = \sum_{\substack{\text{componentes}\\ \text{de la salida}}} \dot{m}_i\hat{H}_i - \sum_{\substack{\text{componentes}\\ \text{de la entrada}}} \dot{m}_i\hat{H}_i$$

$$= \frac{0.600 \text{ kg } C_2H_6}{\text{s}}\bigg|\frac{434.5 \text{ kJ}}{\text{kg}} + \frac{0.400 \text{ kg } C_4H_{10}}{\text{s}}\bigg|\frac{130.2 \text{ kJ}}{\text{kg}}$$

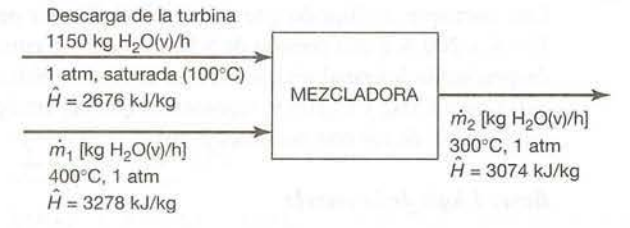
$$-[(0.600)(314.3) + (0.400)(30.0)] \text{ kJ/s} = 112 \text{ kJ/s} \Rightarrow \frac{112 \text{ kJ/s}}{1.00 \text{ kg/s}} = \boxed{112 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}$$

En los dos ejemplos anteriores, fue posible realizar todos los cálculos de balance de materia antes de hacer el balance de energía. En otro tipo de problemas, se desconoce una cantidad adicional de la corriente o una velocidad de flujo y ésta sólo puede determinarse por un balance de materia. Para resolver problemas de esta clase, debe escribir y resolver los balances de materia y de energía de manera simultánea.

EJEMPLO 7.6-3 ***Balances simultáneos de materia y energía***

Se descarga vapor saturado a 1 atm desde una turbina a velocidad de 1150 kg/h. Se requiere vapor sobrecalentado a 300°C y 1 atm como alimentación para un intercambiador de calor; para producirlo, la corriente de descarga de la turbina se mezcla con el vapor sobrecalentado disponible de una segunda fuente a 400°C y 1 atm. La unidad de mezclado opera en forma adiabática. Calcule la cantidad de vapor sobrecalentado a 300°C producido y la velocidad necesaria de flujo volumétrico de la corriente a 400°C.

SOLUCIÓN Las entalpias específicas de las dos corrientes de alimentación y de la de producto se obtienen de las tablas de vapor y se muestran en el siguiente diagrama de flujo:



Hay dos incógnitas en este proceso — $\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$— y sólo un balance de materia permisible (¿por qué?). Los balances de materia y de energía deben, en consecuencia, resolverse al mismo tiempo para determinar las dos velocidades de flujo.

Balance de masa para el agua $1150 \text{ kg/h} + \dot{m}_1 = \dot{m}_2$ **(1)**

Balance de energía $\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$

$\dot{Q} = 0$ (el proceso es adiabático)
$\dot{W}_s = 0$ (no hay partes móviles)
$\Delta\dot{E}_k \approx 0,\ \Delta\dot{E}_p \approx 0$ (suposición)

$$\Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{m}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i\hat{H}_i = 0$$

$$\frac{1150 \text{ kg}}{\text{h}}\left|\frac{2676 \text{ kJ}}{\text{kg}}\right. + \dot{m}_1(3278 \text{ kJ/kg}) = \dot{m}_2(3074 \text{ kJ/kg}) \qquad \textbf{(2)}$$

Al resolver las ecuaciones 1 y 2 de manera simultánea se obtiene

$$\dot{m}_1 = 2240 \text{ kg/h}$$

$$\boxed{\dot{m}_2 = 3390 \text{ kg/h}} \quad \text{(velocidad de flujo del producto)}$$

En la tabla B.7 se ve que el volumen específico del vapor a 400°C y 1 atm ($\approx$1 bar) es 3.11 m^3/kg. La velocidad de flujo volumétrico de esta corriente es, por tanto,

$$\frac{2240 \text{ kg}}{\text{h}}\left|\frac{3.11 \text{ m}^3}{\text{kg}}\right. = \boxed{6980 \text{ m}^3/\text{h}}$$

Si no se dispusiera de los datos de volumen específico, la ecuación de estado de los gases ideales podría emplearse como aproximación para el último cálculo.

7.7 BALANCES DE ENERGÍA MECÁNICA

En las unidades de procesos químicos, como reactores, columnas de destilación, evaporadores e intercambiadores de calor, los cambios de trabajo de flecha y energías cinética y potencial tienden a ser insignificantes en comparación con los flujos de calor y los cambios de energía interna y entalpia. En consecuencia, en los balances de energía en estas unidades por lo general se omiten los primeros términos y toman la forma simple $Q = \Delta U$ (sistema cerrado) o $\dot{Q} = \Delta\dot{H}$ (sistema abierto).

Otra clase importante de operaciones es aquélla en la cual ocurre lo opuesto —hay flujo de calor y los cambios de energía interna son de importancia secundaria respecto a los cambios de energías cinética y potencial y el trabajo de flecha—. En la mayoría de estas operaciones hay paso de fluidos hacia, desde y entre tanques, receptáculos, pozos y unidades de proceso. Para explicar los flujos de energía en tales procesos, es más conveniente realizar un **balance de energía mecánica**.

La forma general del balance de energía mecánica se puede derivar comenzando por el balance de sistema abierto y una segunda ecuación expresando la ley de conservación del momentum, y cuya derivación está fuera del alcance de este libro. La presente sección describe una forma simplificada para un líquido incompresible que entra y sale de un sistema de proceso en estado estacionario.

Considere un sistema de este tipo y sea $\dot{m}$ la velocidad de flujo másico y $\hat{V}$ el volumen específico del líquido. Si $\hat{V}$ se sustituye con $1/\rho$, donde ρ es la densidad del líquido, entonces el balance de energía para el sistema abierto (ecuación 7.4-12) puede escribirse:

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z + \left(\Delta\hat{U} - \frac{\dot{Q}}{\dot{m}}\right) = -\frac{\dot{W}_s}{\dot{m}} \qquad \textbf{(7.7-1)}$$

El trabajo de flecha $\dot{W}_s$ es el que realiza el fluido sobre los elementos móviles en la línea de proceso.

En muchos casos sólo se transfieren cantidades pequeñas de calor hacia o desde los alrededores, la temperatura cambia poco de la entrada a la salida, y no ocurren cambios de fase ni reacciones. Incluso en estas circunstancias, siempre se transforma algo de energía cinética o potencial en térmica como resultado de la fricción debida al movimiento del líquido a través del sistema. En consecuencia, la canti-

dad ($\Delta\hat{U} - \dot{Q}/\dot{m}$) siempre tiene un componente positivo, la **pérdida por fricción**, que se representa por el símbolo F. Por tanto, la ecuación 7.7-1 puede escribirse:

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z + \hat{F} = \frac{-\dot{W}_s}{\dot{m}} \qquad \textbf{(7.7-2)}$$

La ecuación 7.7-2 se denomina **balance de energía mecánica**. De nuevo, es válida para el flujo en estado estacionario de un fluido incompresible.

La sección 10 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 2) describe métodos para estimar las pérdidas por fricción para flujos a través de tuberías rectas, orificios, boquillos, codos, etcétera, los cuales no se discutirán en este libro. Sólo consideraremos procesos en los cuales las pérdidas por fricción se especifican o son insignificantes.

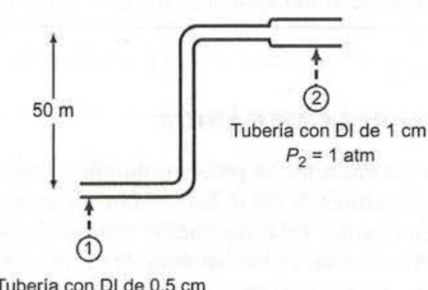
Una forma simplificada del balance de energía mecánica se obtiene para los procesos sin fricción ($\hat{F} \approx 0$) donde no se realiza trabajo de flecha ($\dot{W}_s \approx 0$).

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = 0 \qquad \textbf{(7.7-3)}$$

La expresión 7.7-3 se llama **ecuación de Bernoulli**.

EJEMPLO 7.7-1 ***La ecuación de Bernoulli***

El agua fluye a través del sistema que aparece abajo a razón de 20 L/min. Estime la presión requerida en el punto 1 si las pérdidas por fricción son despreciables.



SOLUCIÓN Se conocen todos los términos de la ecuación de Bernoulli, ecuación 7.7-3, con excepción de ΔP, la variable que se va a determinar, y Δu^2, la cual debe calcularse a partir de la velocidad de flujo conocida del líquido y los diámetros de entrada y salida de la tubería.

Velocidades $u(\text{m/s}) = \dot{V}(\text{m}^3/\text{s})/A(\text{m}^2)$

La velocidad de flujo volumétrico debe ser la misma en los puntos 1 y 2 (¿Por qué?)

$$u_1 = \frac{20\text{ L}}{\text{min}}\left|\frac{1\text{ m}^3}{10^3\text{ L}}\right|\frac{}{\pi(0.25)^2\text{ cm}^2}\left|\frac{10^4\text{ cm}^2}{\text{m}^2}\right|\frac{1\text{ min}}{60\text{ s}} = 17.0\text{ m/s}$$

$$u_2 = \frac{20\text{ L}}{\text{min}}\left|\frac{1\text{ m}^3}{10^3\text{ L}}\right|\frac{}{\pi(0.5)^2\text{ cm}^2}\left|\frac{10^4\text{ cm}^2}{1\text{ m}^2}\right|\frac{1\text{ min}}{60\text{ s}} = 4.24\text{ m/s}$$

$\Downarrow$

$$\Delta u^2 = (u_2^2 - u_1^2) = (4.24^2 - 17.0^2)\text{ m}^2/\text{s}^2$$
$$= -271.0\text{ m}^2/\text{s}^2$$

Ecuación de Bernoulli (Ecuación 7.7-3)

$$\frac{\Delta P(\mathrm{N/m^2})}{\rho(\mathrm{kg/m^3})}+\frac{\Delta u^2(\mathrm{m^2/s^2})}{2\cdot 1[(\mathrm{kg\cdot m/s^2})/\mathrm{N}]}+\frac{g(\mathrm{m/s^2})\Delta z(\mathrm{m})}{1[(\mathrm{kg\cdot m/s^2})/\mathrm{N}]}$$

$$\Big\Downarrow \quad \begin{aligned} &\Delta P = P_2 - P_1\\ &\rho = 1000\ \mathrm{kg/m^3}\\ &\Delta u^2 = -271.0\ \mathrm{m^2/s^2}\\ &g = 9.81\ \mathrm{m/s^2}\\ &\Delta z = z_2 - z_1\\ &\quad = 50\ \mathrm{m}\end{aligned}$$

$$\frac{P_2 - P_1}{1000\ \mathrm{kg/m^3}} - 135.5\ \mathrm{N\cdot m/kg} + 490\ \mathrm{N\cdot m/kg} = 0$$

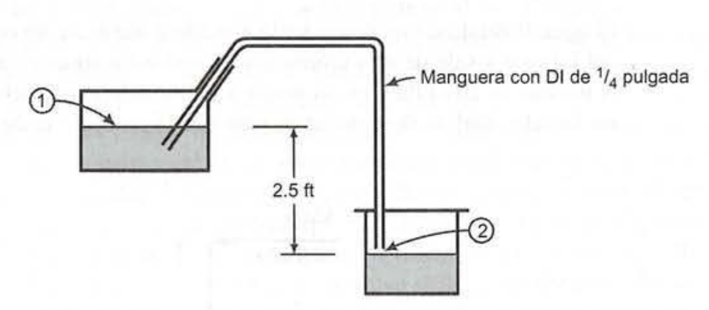
$$\Big\Downarrow \quad \begin{aligned} &P_2 = 1\ \mathrm{atm}\\ &\quad = 1.01325 \times 105\ \mathrm{N/m^2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_1 &= 4.56 \times 10^5\ \mathrm{N/m^2}\\ &= 4.56 \times 10^5\ \mathrm{Pa}\\ &= \boxed{4.56\ \mathrm{bar}}\end{aligned}$$

Un tipo común de problema al cual es aplicable el balance de energía mecánica, es aquel que incluye el drenado o sifoneado de un líquido procedente de un recipiente. La elección adecuada de las ubicaciones de los puntos (1) y (2) simplifica en gran medida los problemas de este tipo; es conveniente elegir como punto (1) un lugar en la superficie del líquido en el tanque que se está drenando y tomar el punto (2) en la salida de la corriente de descarga. Si el recipiente se drena con relativa lentitud, la energía cinética en el punto (1) es despreciable. El ejemplo 7.7-2 ilustra el procedimiento de cálculo para tales problemas.

EJEMPLO 7.7-2 ***Sifoneado***

Se va a sifonear gasolina ($\rho = 50.0\ \mathrm{lb_m/ft^3}$) de un tanque. La pérdida por fricción en la línea es $\hat{F} = 0.80\ \mathrm{ft{\cdot}lb_f/lb_m}$. Estime cuánto tiempo tomará sifonear 5.00 gal, despreciando el cambio en el nivel de líquido en el tanque de gasolina durante este proceso y suponiendo que el punto (1) (en la superficie del líquido del tanque de gasolina) y el punto (2) (en el tubo justo antes de la salida) se encuentran a 1 atm.



SOLUCIÓN Punto (1) : $P_1 = 1$ atm, $u_1 \approx 0$ ft/s, $z_1 = 2.5$ ft

Punto (2) : $P_2 = 1$ atm, $u_2 \approx$?, $z_2 = 0$ ft

Balance de energía mecánica (Ecuación 7.7-2)

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z + \hat{F} = \frac{-\dot{W}_s}{\dot{m}}$$

$$\Bigg\Downarrow \begin{array}{l} \Delta P = 0 \\ \Delta u^2 \approx u_2^2 \\ g = 32.174 \text{ ft/s}^2 \\ \Delta z = -2.5 \text{ ft} \\ \hat{F} = 0.80 \text{ ft·lb}_f/\text{lb}_m \\ \dot{W}_s = 0 \end{array}$$

$$\frac{u_2^2(\text{ft}^2/\text{s}^2)}{2}\left|\frac{1 \text{ lb}_f}{32.174 \text{ lb}_m\cdot\text{ft/s}^2}\right. + \frac{32.174 \text{ ft/s}^2}{}\left|\frac{-2.5 \text{ ft}}{}\right|\frac{1 \text{ lb}_f}{32.174 \text{ lb}_m\cdot\text{ft/s}^2} + 0.80 \text{ ft·lb}_f/\text{lb}_m$$

$$\Downarrow$$

$$u_2 = 10.5 \text{ ft/s}$$

(Verifique que cada término aditivo de la ecuación precedente tenga las unidades ft·lb_f/lb_m.)

La velocidad de flujo volumétrico del fluido en el tubo es

$$\dot{V}(\text{ft}^3/\text{s}) = u_2(\text{ft/s}) \cdot A(\text{ft}^2)$$

$$= \frac{10.5 \text{ ft}}{\text{s}}\left|\frac{\pi(0.125)^2 \text{ in.}^2}{}\right|\frac{1 \text{ ft}^2}{144 \text{ in.}^2} = 3.58 \times 10^{-3} \text{ ft}^3/\text{s}$$

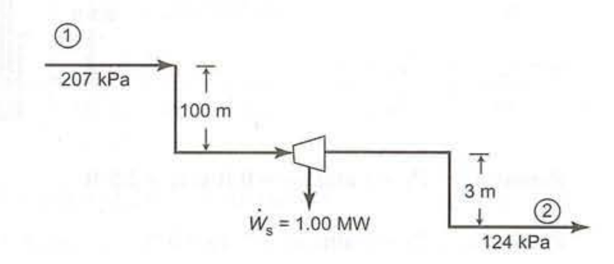
$$t(\text{s}) = \frac{\text{volumen que se va a drenar (ft}^3)}{\text{velocidad de flujo volumétrico (ft}^3/\text{s})}$$

$$= \frac{(5.00 \text{ gal})(0.1337 \text{ ft}^3/\text{gal})}{3.58\times10^{-3} \text{ ft}^3/\text{s}} = \frac{187 \text{ s}}{60 \text{ s/min}} = \boxed{3.1 \text{ min}}$$

Consideraremos ahora un último ejemplo donde la energía potencial que pierde el agua al caer se transforma en energía eléctrica mediante una turbina y un generador. El trabajo que realiza el agua al hacer girar la turbina debe incluirse como trabajo de flecha en el balance de energía.

EJEMPLO 7.7-3 ***Generación de energía hidráulica***

El agua fluye desde un receptáculo elevado a través de un conducto hasta una turbina que está en un nivel inferior y sale de esta última por un conducto similar. En un punto a 100 m por arriba de la turbina la presión es 207 kPa y en un punto 3 m por debajo de dicha turbina la presión es 124 kPa. ¿Cuál debe ser la velocidad de flujo del agua para que la producción de la turbina sea 1.00 MW?



SOLUCIÓN No se dan datos para las pérdidas por fricción, de modo que establecemos $\hat{F} = 0$, reconociendo que al hacerlo se introduce cierto error en los cálculos. Como los diámetros de los conductos en los puntos ① y ② son iguales y el agua puede considerarse como incompresible, $\Delta u^2 = 0$. Entonces la ecuación 7.7-2 se transforma en

$$\frac{\Delta P}{\rho} + g\Delta z = \frac{-\dot{W}_s}{\dot{m}}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m} = \frac{-\dot{W}_s}{\dfrac{\Delta P}{\rho} + g\,\Delta z}$$

$\dot{W}_s = 1.00 \text{ MW} = 1.00 \times 10^6 \text{ N·m/s}$ (Verifíquelo)

$\Delta P = (124 - 207) \text{ kPa} = -83 \text{ kPa} = -83 \times 10^3 \text{ N/m}^2$

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{-83 \times 10^3 \text{ N/m}^2}{1.00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3} = -83 \text{ N·m/kg}$$

$g = 9.81 \text{ m/s}^2$

$\Delta z = -103 \text{ m}$

$$g\,\Delta z = \frac{9.81 \text{ m}}{\text{s}^2}\left|\,-103 \text{ m}\,\right|\frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg·m/s}^2} = -1010 \text{ N·m/kg}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m} = \frac{-1.00 \times 10^6 \text{ N}\cdot\text{m/s}}{(-83 - 1010) \text{ N}\cdot\text{m/kg}} = \boxed{915 \text{ kg/s}}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿En qué condiciones es aplicable el balance de energía mecánica, ecuación 7.7-2? ¿Cuál es la importancia física del término de pérdida por fricción, $\hat{F}$, en esta ecuación?
2. ¿En qué condiciones es aplicable la ecuación de Bernoulli, ecuación 7.7-3?

7.8 RESUMEN

La mayoría de los procesos químicos requieren cantidades considerables de energía para llevarse a cabo. Los ingenieros usan **balances de energía** para explicar la energía que fluye hacia el interior o el exterior de cada unidad de proceso, determinar el requerimiento neto de energía de dicho proceso y diseñar métodos para reducir los requerimientos de energía y mejorar las utilidades del proceso.

- La energía total de un sistema de proceso tiene tres componentes: **energía cinética**, la que se debe al movimiento del sistema como un todo; **energía potencial**, aquélla que se debe a la posición de un sistema dentro de un campo potencial (como el campo gravitacional de la Tierra); y **energía interna**, la que se debe a la traslación, rotación, vibración y las interacciones electromagnéticas de moléculas, átomos y partículas subatómicas dentro del sistema.
- En un **sistema cerrado** (donde no hay transferencia de masa a través de las fronteras del sistema mientras el proceso se lleva a cabo), se puede transmitir energía entre el sistema y sus alrededores de dos maneras: como **calor** —la energía que fluye debido a una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores—, y como **trabajo** —la energía que fluye en respuesta a cualquier otro estímulo, como una fuerza aplicada, un torque o un voltaje—. El calor siempre fluye de la temperatura más alta a la más baja, y se define como positivo si fluye del sistema a los alrededores. En muchas referencias de ingeniería (incluyendo ésta) el trabajo se define como positivo si fluye del sistema a los alrededores.
- La **energía cinética** de un cuerpo de masa m que se desplaza a velocidad u, es $E_k = mu^2/2$. La **energía potencial gravitacional** del cuerpo es $E_p = mgz$, donde g es la aceleración de la gravedad y z es

la altura del objeto por arriba de un plano de referencia en el cual E_p se define de manera arbitraria como cero. Si cierta corriente a una altura z se mueve con velocidad de flujo másico $\dot{m}$ y velocidad u, $\dot{E}_k = \dot{m}u^2/2$ y $\dot{E}_p = \dot{m}gz$ pueden considerarse como las velocidades a las cuales la corriente transporta, respectivamente, energía cinética y energía potencial gravitacional.[3]

- La **primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado** (a la cual nos referiremos en general como *balance de energía*) entre dos instantes es

$$\boxed{\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W} \quad \textbf{(7.3-4)}$$

donde, en el contexto de los sistemas cerrados, Δ denota el valor final menos el inicial. Esta ecuación indica que la energía total transferida al sistema en un intervalo específico ($Q - W$), es igual a la ganancia de energía total del sistema en el mismo intervalo de tiempo ($\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$). Cuando la energía se transfiere *hacia afuera* del sistema, ambos lados de la ecuación son negativos.

- Cuando escriba un balance de energía para un sistema cerrado, primero simplifique la ecuación 7.3-4 eliminando los términos despreciables y después resuelva la ecuación simplificada para cualquier variable que no pueda determinarse en forma independiente a partir de otra información en la descripción del proceso.

  (a) Si el sistema es **isotérmico** (a temperatura constante) no hay cambios de fase ni reacciones químicas, y los cambios de presión no tienen sino unas cuantas atmósferas de magnitud; por tanto, $\Delta U \approx 0$.
  (b) Si el sistema no se acelera, entonces $\Delta E_k = 0$. Si el sistema no sube ni baja, entonces $\Delta E_p = 0$. (Casi siempre es posible eliminar estos términos al escribir balances para sistemas de procesos químicos cerrados.)
  (c) Si el sistema y sus alrededores están a la misma temperatura o si el sistema está aislado por completo, entonces $Q = 0$, y se llama **adiabático**.
  (d) Si no se transmite energía a través de las fronteras del sistema por alguna parte móvil (como un pistón, propulsor o rotor), una corriente eléctrica o radiación, entonces $W = 0$.

- En un sistema abierto debe realizarse trabajo para impulsar las corrientes de entrada hacia el sistema [$= \sum_{\text{salida}} P_j \dot{V}_j$] y las corrientes de salida realizan el trabajo al salir del sistema [$= \sum_{\text{entrada}} P_j \dot{V}_j$], donde P_j es la presión de la corriente de entrada o de salida j y $\dot{V}_j$ es la velocidad de flujo volumétrico de la corriente. La velocidad total del trabajo realizado por un sistema sobre sus alrededores ($\dot{W}$) por lo general se divide en **trabajo de flujo** ($\dot{W}_{fl}$), o trabajo realizado por las corrientes de salida, menos el trabajo realizado por las corrientes de entrada en la frontera del sistema, y **trabajo de flecha** ($\dot{W}_s$), que es todo el demás trabajo transferido a través de las fronteras del sistema por las partes móviles o a manera de electricidad o radiación. En consecuencia,

$$\dot{W} = \dot{W}_s + \dot{W}_{fl} = \dot{W}_s + \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} P_j\dot{V}_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} P_j\dot{V}_j$$

- La primera ley de la termodinámica para un sistema abierto en estado estacionario, se asemeja al balance de un sistema cerrado:

$$\Delta\dot{U} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}$$

con la excepción de que cada término tiene ahora las unidades (kJ/s) en vez de (kJ) y en este caso Δ significa (salida − entrada) y no (final − inicial). La forma de uso más común de la primera ley se deriva: (a) sustituyendo $\dot{W}$ por la expresión derivada antes en términos de trabajo de flujo y de flecha; (b) expresando la velocidad de flujo volumétrico de cada corriente de entrada y de salida ($\hat{V}_j$) como $\dot{m}_j \hat{V}_j$, donde $\hat{V}_j$ es el **volumen específico** (el inverso de la densidad) de la corriente de fluido; (c) expresando la velocidad de transporte de la energía interna por una corriente ($\dot{U}_j$) como $\dot{m}_j \hat{U}_j$,

---
[3]Es necesario aplicar los factores de conversión de unidades [(1 N)/(1 kg·m/s^2)] y [(1 kJ)/(1 N·m/s)] al lado derecho de cada una de estas ecuaciones para expresar estas cantidades en kJ/s (kW).

donde $\hat{U}_j$ es la **energía interna específica** de la corriente de fluido; y (d) definiendo la **entalpia específica** ($\hat{H}$) de una sustancia como $\hat{U} + P\hat{V}$. Tras algunas manipulaciones algebraicas (sección 7.4c), la ecuación de balance se transforma en

$$\boxed{\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}_s} \qquad \textbf{(7.4-15)}$$

donde

$$\Delta\dot{H} = \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j\hat{H}_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j\hat{H}_j$$

$$\Delta\dot{E}_k = \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j u_j^2/2 - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j u_j^2/2$$

$$\Delta\dot{E}_p = \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de salida}}} \dot{m}_j g z_j - \sum_{\substack{\text{corriente}\\ \text{de entrada}}} \dot{m}_j g z_j$$

- Cuando escriba el balance de energía para un sistema abierto en estado estacionario, simplifique primero la ecuación 7.4-15 eliminando los términos despreciables y después resuelva la ecuación simplificada para cualquier variable que no pueda determinar de manera independiente mediante la información de la descripción del proceso.
  (a) Si no ocurren cambios de temperatura, de fase o reacciones químicas en un proceso y los cambios de presión de la entrada a la salida son de pocas atmósferas de magnitud, entonces $\Delta\dot{H} \approx 0$. (En estas circunstancias los balances de energía mecánica —sección 7.7— suelen ser más útiles que la ecuación 7.4-15.)
  (b) Si las condiciones son tales que no es posible ignorar a $\Delta\dot{H}$ (es decir, ocurren cambios de temperatura, de fase o reacciones químicas), entonces casi siempre es posible despreciar $\Delta\dot{E}_k$ y $\Delta\dot{E}_p$. En cualquier caso, si no hay grandes distancias verticales entre la entrada y la salida de un sistema $\Delta\dot{E}_p \approx 0$.
  (c) Si el sistema y sus alrededores están a la misma temperatura o si el sistema está aislado por completo, entonces $\dot{Q} = 0$ y el proceso es adiabático.
  (d) Si no se transmite energía a través de las fronteras del sistema mediante alguna parte móvil, una corriente eléctrica o radiación, entonces $\dot{W}_s = 0$.
- El valor de $\hat{U}$ para una sustancia pura en un estado dado (temperatura, presión y fase) es la suma de las energías cinética y potencial de las partículas moleculares atómicas y subatómicas individuales de una cantidad unitaria de dicha sustancia. *Es imposible determinar el valor verdadero de $\hat{U}$ para una sustancia y, por tanto, también es imposible determinar el valor verdadero de $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$.* Sin embargo, es posible *medir el cambio* en $\hat{U}$ o $\hat{H}$ que corresponde a un cambio de estado específico, lo cual es todo lo que se necesita saber para efectuar cálculos de balance de energía.
- Es práctica común designar de manera arbitraria un **estado de referencia** para una sustancia en el cual se declara que $\hat{U}$ o $\hat{H}$ es igual a cero, y después se tabulan $\hat{U}$ y/o $\hat{H}$ para la sustancia en relación con el estado de referencia. En consecuencia, la afirmación "La entalpia específica del CO(g) a 100°C y 1 atm, en relación con el CO(g) a 0°C y 1 atm es 2919 J/mol" tiene el significado siguiente:

  $$\text{CO(g, 0°C, 1 atm)} \rightarrow \text{CO(g, 100°C, 1 atm)}: \quad \Delta\hat{H} = 2919 \text{ J/mol}$$

  Esta declaración no dice nada sobre la entalpia específica absoluta del CO a 100°C y 1 atm, lo cual es imposible de determinar.
- Ambas, $\hat{U}$ y $\hat{H}$, son **propiedades de estado**, lo cual significa que $\Delta\hat{U}$ y $\Delta\hat{H}$ son las mismas para un cambio de estado dado de una sustancia, sin importar la trayectoria que siga la sustancia desde el estado inicial hasta el final.
- Las **tablas de vapor** (tablas B.5, B.6 y B.7) se pueden emplear para estimar $\hat{U}$ y $\hat{H}$ para el agua como líquido y vapor a cualquier temperatura y presión específicas. El estado de referencia para las energías internas y entalpias tabuladas en las tablas de vapor es el agua líquida en el punto triple: 0.01°C y 0.00611 bar.

- En este punto, puede llevar a cabo cálculos de balance de energía sólo para sistemas en los cuales ΔU (sistema cerrado) o $\Delta \dot{H}$ (sistema abierto) puedan despreciarse y para sistemas no reactivos que incluyan especies para las cuales se disponga de tablas de $\hat{U}$ o $\hat{H}$. Los capítulos 8 y 9 presentan procedimientos de balance de energía para otros tipos de sistemas.
- Los **balances de energía mecánica** son útiles para sistemas abiertos en los cuales el flujo de calor y los cambios de energía interna (entalpia) son de importancia secundaria en relación con los cambios de energías cinética y potencial y el trabajo de flecha. Para un líquido de densidad constante ρ que fluye por un sistema de este tipo, el balance de energía mecánica en estado estacionario es

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\,\Delta z + \hat{F} = \frac{-\dot{W}_s}{\dot{m}} \qquad \textbf{(7.7-2)}$$

donde $\hat{F}$(N·m/kg) es la **pérdida por fricción** —la energía térmica generada por la fricción entre los elementos líquidos adyacentes que se mueven a diferentes velocidades y entre los elementos líquidos y las paredes del sistema. La pérdida por fricción se manifiesta como pérdida de calor del sistema ($\dot{Q} < 0$) y/o una ganancia de temperatura y, en consecuencia, de energía interna desde la entrada hasta la salida ($\Delta \dot{U} > 0$). Si es posible despreciar $\hat{F}$ y $\dot{W}_s$, la forma resultante de la ecuación 7.7-2 se denomina **ecuación de Bernoulli**.
- Ahora puede resolver balances de energía mecánica únicamente para sistemas donde la pérdida por fricción ($\hat{F}$) esté dada, sea insignificante o sea la única cantidad desconocida en la ecuación 7.7-2. Los libros de mecánica de fluidos presentan métodos para estimar $\hat{F}$ a partir de la información sobre las velocidades de flujo de fluidos y las propiedades físicas y diversas características del sistema a través del cual fluye el fluido.

PROBLEMAS

7.1. Cierto motor de gasolina tiene una eficiencia de 30%; es decir, transforma en trabajo útil 30% del calor generado al quemar un combustible. Si el motor consume 0.80 L/h de una gasolina con valor de calentamiento de 3.5×10^4 kJ/L, ¿cuánta potencia suministra? Exprese su respuesta en kW y en caballos de fuerza.

7.2. Considere un automóvil con masa de 5500 lb_m que frena hasta detenerse desde una velocidad de 55 millas/h.

(a) ¿Cuánta energía (en Btu) se disipa como calor por la fricción del proceso de frenado?

(b) Suponga que en Estados Unidos se producen 300,000,000 de estos procesos de frenado en el curso un día cualquiera. Calcule la velocidad promedio (megawatts) a la cual se disipa la energía por la fricción resultante.

7.3. La siguiente es una versión simplificada del ciclo de vida de las bolsas para abarrotes.[4]



A fines de la década de 1970, los supermercados comenzaron a reemplazar las bolsas de papel por otras de polietileno (plástico). En los años de 1980 surgió un movimiento para volver a usar papel, inspirado ante todo por consideraciones ambientales. En la década de 1990 surgió un movimiento contrario al anterior, afirmando que las bolsas de papel tenían un peor impacto ambiental que las de plástico. Al momento de publicar este libro, el debate continúa.

Las siguientes son estimaciones de las emisiones atmosféricas y el consumo de energía asociados con la adquisición y procesamiento de la materia prima (tala de árboles, obtención de la pulpa y fabricación de papel, producción de petróleo, y refinación y polimerización del polietileno), la forma de desechar las bolsas, y para la manufactura y uso de éstas.

[4]Problema adaptado de D. T. Allen, N. Bakshani y K. S. Rosselot, *Pollution Prevention: Homework and Design Problems for Engineering Curricula*, American Institute for Pollution Prevention, Nueva York. Los datos de emisión y consumo de energía se tomaron de Franklin Associates, Ltd., *Resource and Environmental Profile Analysis of Polyethylene and Unbleached Paper Grocery Sacks*. Informe preparado para el Council for Solid Waste Solutions, Prairie Village, KS.

Etapas	Emisiones (oz/bolsa) Papel	Emisiones (oz/bolsa) Plástico	Energía consumida Btu/costal) Papel	Energía consumida Btu/costal) Plástico
Producción de materia prima más desecho de producto	0.0510	0.0045	724	185
Producción y uso de las bolsas	0.0516	0.0146	905	464

Suponga que las emisiones atmosféricas y el consumo de energía no dependen de que las nuevas bolsas se fabriquen de materia prima nueva o de bolsas recicladas y que se requiere casi el doble de bolsas de plástico que de papel para guardar una cantidad dada de comestibles.

(a) Calcule las emisiones al aire (lb_m) y el consumo de energía (Btu) por cada 1000 bolsas de papel utilizadas y por 2000 bolsas de plástico usadas, suponiendo que ninguna se recicla.

(b) Repita los cálculos del inciso (a) suponiendo que se recicla 60% de las bolsas usadas. ¿En qué porcentaje se reducen las emisiones atmosféricas y el consumo de energía al reciclar cada tipo de material de las bolsas?

(c) Estime el número de bolsas que se emplean a diario en Estados Unidos (población = 300 millones), y calcule la tasa promedio de consumo de energía (megawatts, MW) asociada con la producción, uso y desecho de estas bolsas, suponiendo que son de plástico y que no se reciclan. ¿Cuántos MW se ahorrarían con 60% de reciclado?

(d) Debe haber determinado que las emisiones atmosféricas y el consumo de energía son mayores cuando se emplea papel en vez de plástico, aunque el reciclado reduce estas diferencias. No obstante, el hecho de decidir emplear plástico basándose por completo en este resultado podría ser un error grave. Mencione varios factores importantes que no se consideraron al tomar esta decisión, incluyendo aspectos sobre el impacto ecológico potencial de cada tipo de bolsa.

7.4. Se bombea metanol líquido desde un tanque grande de almacenamiento a través de una tubería de 1 pulgada de diámetro interno a razón de 3.00 gal/min.

(a) ¿A qué velocidad en (i) ft·lb_f/s y (ii) hp transporta el metanol la energía cinética en la tubería?

(b) La alimentación de energía eléctrica a la bomba que transporta el metanol debe ser mayor que la cantidad calculada en el inciso (a). ¿Qué supone que le sucede a la energía adicional? (Hay varias respuestas posibles.)

7.5. El aire a 300°C y 130 kPa fluye a través de una tubería horizontal de 7 cm de DI a una velocidad de 42.0 m/s.

(a) Calcule $\dot{E}_k$(W) suponiendo comportamiento ideal del gas.

(b) Si el aire se calienta a 400°C a presión constante, ¿qué valor tiene $\Delta\dot{E}_k = \dot{E}_k(400°C) - \dot{E}_k(300°C)$?

(c) ¿Por qué sería incorrecto decir que la velocidad de transferencia de calor al gas en el inciso (b) debe ser igual a la velocidad de cambio de la energía cinética?

7.6. Suponga que vacía un galón de agua encima de un gato que está maullando a 10 pies debajo de la ventana de su recámara.

(a) ¿Cuánta energía potencial (ft·lb_f) pierde el agua?

(b) ¿A qué velocidad viaja el agua (ft/s) justo antes del impacto?

(c) Diga si es cierto o falso: la energía debe conservarse, de modo que la energía cinética del agua antes del impacto debe ser igual a la energía cinética del gato después del impacto.

7.7. El metano entra a una tubería con DI de 3 cm a 30°C y 10 bar a velocidad promedio de 5.00 m/s y emerge en un punto 200 m más bajo que la entrada, a 30°C y 9 bar.

(a) Sin hacer cálculos, prediga los signos (+ o −) de $\Delta\dot{E}_k$ y $\Delta\dot{E}_p$, donde Δ significa (salidas − entradas). Dé una breve explicación de su razonamiento.

(b) Calcule $\Delta\dot{E}_k$ y $\Delta\dot{E}_p$(W), suponiendo que el metano se comporta como gas ideal.

7.8. En fecha reciente, adquirió un amplio lote de terreno muy barato en la jungla del Amazonas. Está feliz con su adquisición hasta que llega al sitio y observa que la fuente más cercana de electricidad está a 1500 millas de distancia, hecho que su cuñado, el agente de bienes raíces, olvidó mencionar. Como la ferretería de la localidad no vende extensiones de 1500 millas de largo, decide construir un pequeño generador hidroeléctrico bajo una cascada cercana de 75 m de alto. La velocidad de flujo de la cascada es 10^5 m^3/h, y anticipa que necesitará 750 kW·h/semana para que funcionen la iluminación, el aire acondicionado y la televisión. Calcule la energía máxima que puede producirse en teoría de la cascada y vea si es suficiente para cubrir sus necesidades.

7.9. Escriba y simplifique el balance de energía de sistema cerrado (ecuación 7.3-4) para cada uno de los siguientes procesos, e indique si los términos de calor y trabajo diferentes de cero son positivos o negativos. Comience por definir el sistema. La solución del inciso (a) se da como ilustración.

(a) El contenido de un matraz cerrado se calienta de 25°C a 80°C.

Solución. El sistema es el contenido del matraz.

$$Q - W = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$$

$W = 0$ (no hay partes móviles ni se genera corriente)
$\Delta E_k = 0$ (sistema estacionario)
$\Delta E_p = 0$ (no hay cambio de altura)

$$\boxed{Q = \Delta U}$$

$$\boxed{Q > 0 \quad \text{(se transfiere calor al sistema)}}$$

(b) Una charola llena con agua a 20°C se coloca en el congelador. El agua se vuelve hielo a −5°C. (*Nota:* cuando una sustancia se expande realiza trabajo sobre sus alrededores, y cuando se contrae los alrededores realizan trabajo sobre ella.)

(c) Una reacción química se realiza en un recipiente rígido cerrado y adiabático (perfectamente aislado).

(d) Repita el inciso (c), sólo que ahora suponga que el reactor es isotérmico en vez de adiabático, y que cuando la reacción se llevó a cabo en forma adiabática la temperatura del reactor aumentó.

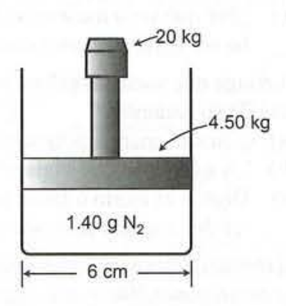
7.10. Un cilindro con un pistón móvil contiene 4.00 litros de un gas a 30°C y 5.00 bar. El pistón se mueve despacio para comprimir el gas hasta 8.00 bar.

(a) Considerando que el sistema es el gas en el cilindro y despreciando ΔE_p, escriba y simplifique el balance de energía para el sistema cerrado. No suponga que el proceso es isotérmico en esta parte.

(b) Ahora suponga que el proceso se lleva a cabo de manera isotérmica, y que el trabajo de compresión realizado sobre el gas es igual a 7.65 L·bar. Si el gas es ideal de modo que $\hat{U}$ sólo sea función de T, ¿cuánto calor (en joules) se transfiere a o desde los alrededores (indique qué ocurre)? (Use la tabla de constantes de los gases que está en la cara interna de la cubierta trasera del libro para determinar el factor necesario para transformar L·bar a joules.)

(c) Ahora suponga que el proceso es adiabático y que $\hat{U}$ aumenta conforme T se eleva. Diga si la temperatura final del sistema es mayor, igual o menor de 30°C. (Dé una breve explicación de su razonamiento.)

7.11. Un cilindro que tiene adaptado un pistón de diámetro interno de 6 cm contiene 1.40 g de nitrógeno. La masa del pistón es 4.50 kg y se coloca un peso de 20.00 kg sobre el pistón. La temperatura del gas es 30°C y la presión fuera del cilindro es 1.00 atm.



(a) Compruebe que la presión absoluta del gas en el cilindro es 1.86×10^5 Pa. Después, calcule el volumen ocupado por el gas suponiendo comportamiento ideal de éste.

(b) Ahora suponga que el peso se retira de manera abrupta y el pistón se eleva hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio. Además, suponga que el proceso se realiza en dos pasos: uno rápido, en el cual una cantidad despreciable de calor se intercambia con los alrededores, seguido por uno lento, donde el gas regresa a 30°C. Considerando al gas como el sistema, escriba los balances de energía para el paso 1, el 2 y el proceso total. En todos los casos desprecie ΔE_k y ΔE_p. Si $\hat{U}$ varía de manera proporcional con T, ¿aumenta o disminuye la temperatura del gas en el paso 1? Explique su respuesta en forma breve.

(c) El trabajo realizado por el gas es igual a la fuerza de restricción (el peso del pistón más la fuerza debida a la presión atmosférica) multiplicado por la distancia que recorre el pistón. Calcule esta

cantidad y úsela para determinar el calor transferido a o desde (diga cuál) los alrededores en el curso del proceso.

7.12. El oxígeno a 150 K y 41.64 atm tiene un volumen específico tabulado de 4.684 cm^3/g y una energía interna específica de 1706 J/mol. Calcule la entalpia específica del O_2 en este estado.

7.13. A continuación se dan los valores de la energía interna específica del bromo en tres condiciones:

Estado	T(K)	P(bar)	$\hat{V}$(L/mol)	$\hat{U}$(kJ/mol)
Líquido	300	0.310	0.0516	0.000
Vapor	300	0.310	79.94	28.24
Vapor	340	1.33	20.92	29.62

(a) ¿Qué estado de referencia se empleó para generar las energías internas específicas anteriores?

(b) Calcule $\Delta\hat{U}$(kJ/mol) para un proceso en el cual se condensa vapor de bromo a 300 K a presión constante. Después, calcule $\Delta\hat{H}$(kJ/mol) para el mismo proceso. (Vea el ejemplo 7.4-1.) Por último, calcule ΔH(kJ) para 5.00 mol de bromo sometidos al proceso.

(c) El vapor de bromo en un recipiente de 5.00 litros a 300 K y 0.205 bar se calentará hasta 340 K. Calcule el calor (kJ) que se debe transferir al gas para lograr el aumento deseado de temperatura, suponiendo que $\hat{U}$ es independiente de la presión.

(d) En realidad, sería necesario transferir más calor del calculado en el inciso (c) al recipiente para que la temperatura del gas se elevara 40 K por varios motivos. Indique dos de ellos.

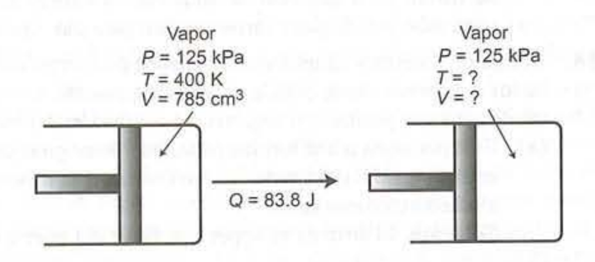
7.14. Pruebe que, para un gas ideal, $\hat{U}$ y $\hat{H}$ se relacionan como $\hat{H} = \hat{U} + RT$, donde R es la constante de los gases.

(a) Tomando como dado que la energía interna específica de un gas ideal es independiente de la presión de éste, justifique la afirmación de que $\Delta\hat{H}$ para un proceso en el cual un gas ideal pasa de (T_1, P_1) a (T_2, P_2) es igual a $\Delta\hat{H}$ para el mismo gas al ir de T_1 a T_2 a una presión constante, P_1.

(b) Calcule ΔH(cal) para un proceso en el cual la temperatura de 2.5 mol de un gas ideal se eleva 50°C, dando como resultado un cambio de energía interna específica $\Delta\hat{U} = 3500$ cal/mol.

7.15. Si un sistema se expande en volumen una cantidad ΔV(m^3) contra una presión constante de restricción P(N/m^2), una cantidad de energía $P\Delta V$(J) se transfiere como *trabajo de expansión* del sistema a sus alrededores. Suponga que se cumplen las siguientes cuatro condiciones para un sistema cerrado: (a) el sistema se expande contra una presión constante (de modo que $\Delta P = 0$); (b) $\Delta E_k = 0$; (c) $\Delta E_p = 0$; y (d) el único trabajo realizado por o sobre el sistema es de expansión. Pruebe que en estas condiciones el balance de energía se simplifica a $Q = \Delta H$.

7.16. Un cilindro horizontal equipado con un pistón sin fricción contiene 785 cm^3 de vapor a 400 K y 125 kPa. Se transfiere un total de 83.8 joules de calor al sistema, lo cual provoca que la temperatura del vapor y el volumen del cilindro aumenten. Se mantiene una fuerza de restricción constante sobre el pistón durante la expansión, de modo que la presión ejercida por el pistón sobre el vapor permanece constante, a 125 kPa.



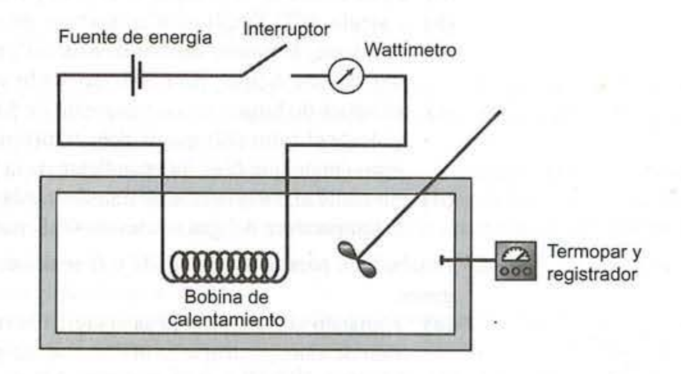
La entalpia específica del vapor a 125 kPa varía con la temperatura en forma aproximada como:

$$\hat{H}(\text{J/mol}) = 34{,}980 + 35.5T(\text{K})$$

(a) Considerando al vapor como el sistema, convénzase de que $Q = \Delta H$ para este proceso —es decir, las cuatro condiciones especificadas en el inciso (a) del problema 7.15 son aplicables—. Después, pruebe que la temperatura final del vapor es 480 K. Por último, calcule (i) el volumen final del cilindro, (ii) el trabajo de expasión realizado por el vapor, y (iii) ΔU(J).

(b) ¿Cuál de las condiciones especificadas en el problema 7.15 sólo constituiría una aproximación si el cilindro no fuera horizontal?

7.17. Está realizando un experimento para medir la energía interna específica de un gas en relación a un estado de referencia de 25°C y 1 atm (condiciones en las cuales se da a $\hat{U}$ un valor arbitrario de cero). El gas se coloca en un recipiente aislado y cerrado de 2.10 litros a 25°C y 1 atm. Un interruptor se abre y se cierra de manera alterna, provocando un flujo intermitente de corriente a través de una bobina de calentamiento en la cámara. La temperatura del gas, que se vigila mediante un termopar calibrado, aumenta mientras el circuito está cerrado y permanece constante mientras está abierto. Cuando el circuito está cerrado, el wattímetro da una lectura de 1.4 W; 90% de esta potencia se transfiere al gas como calor. La curva de calibración del termopar es una línea recta que pasa por los puntos (T = 0°C, E = −0.249 mV) y (T = 100°C, E = 5.27 mV), donde E es la lectura del potenciómetro del termopar.



Se toman los siguientes datos, donde t representa el tiempo acumulativo durante el cual el circuito estuvo cerrado:

t(s)	0	30	60	90
E(mV)	1.13	2.23	3.34	4.44

(a) ¿Qué dato sugiere que la cámara puede considerarse adiabática? (*Nota:* con sólo decir que el recipiente está aislado, no se garantiza que sea adiabático.)

(b) Escriba el balance de energía para el gas en la cámara y úselo para calcular $\hat{U}$ (J/mol) a cada una de las temperaturas observadas, despreciando el trabajo realizado por el agitador sobre el gas. Exprese su solución como una tabla de $\hat{U}$ contra T.

(c) ¿Cuál podría ser el propósito del agitador?

(d) ¿Qué ocurre con la potencia de 0.14 W que no se emplea para incrementar la temperatura del gas?

(e) Una colega le señala que los valores calculados para $\hat{U}$ no toman en cuenta algo, y por tanto no corresponden con precisión a los valores a las temperaturas calculadas y 1 atm. Le contesta que tiene razón, pero que esto no importa. Justifique la indicación de su colega y señale por qué le respondió así. Sugiera varias manera para dar apoyo cuantitativo a su opinión.

7.18. Defina un sistema y simplifique el balance de energía del sistema abierto (ecuación 7.4-15) en cada uno de los siguientes casos. Señale, cuando sea posible, si los términos de calor y trabajo de flecha diferentes de cero son positivos o negativos. La solución del inciso (a) se da como ilustración.

(a) El vapor entra a una turbina rotatoria y hace girar un eje conectado a un generador. Los puertos de entrada y salida del vapor se encuentran a la misma altura. Parte de la energía se transfiere a los alrededores como calor.

Solución. El sistema es vapor que fluye del puerto de entrada al de salida:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$$

$$\Big\Downarrow \Delta\dot{E}_p = 0 \text{ (sin cambio de altura)}$$

$$\boxed{\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k = \dot{Q} - \dot{W}_s}$$

$$\boxed{\begin{array}{c}\dot{Q}\text{ es negativo}\\ \dot{W}_s\text{ es positivo}\end{array}}$$

(b) Una corriente de líquido fluye a través de un intercambiador de calor donde se calienta de 25°C a 80°C. Las tuberías de entrada y de salida tienen el mismo diámetro, y la elevación entre estos puntos no varía.

(c) El agua pasa a través de la compuerta de una presa y cae sobre un rotor de turbina, el cual hace girar un eje conectado a un generador. La velocidad del fluido en ambos lados de la presa es despreciable, y el agua sufre cambios insignificantes de presión y temperatura entre la entrada y la salida. (Vea el ejemplo 7.4-2.)

(d) Se bombea petróleo crudo por un oleoducto de superficie. La entrada del mismo está 200 m más arriba que la salida, el diámetro del oleoducto es constante y la bomba está ubicada cerca del punto medio de la tubería. La energía disipada por fricción en la línea se transfiere como calor a través de la pared.

(e) Se realiza una reacción química en un reactor continuo que no contiene partes móviles. Los cambios de energía cinética y potencial de la entrada a la salida son despreciables.

7.19. El aire se calienta de 25°C a 150°C antes de introducirlo a un horno de combustión. El cambio de entalpia específica asociado con esta transición es 3640 J/mol. La velocidad de flujo del aire en la salida del calentador es 1.25 m^3/min y la presión del aire en este punto es 122 kPa absolutas.

(a) Calcule los requerimientos de calor en kW, suponiendo comportamiento ideal del gas y que los cambios de energía cinética y potencial de la entrada a la salida del calentador son despreciables.

(b) Diga si el valor de $\Delta \dot{E}_k$ [que se despreció en el inciso (a)] será positivo o negativo, o si requiere más información para saberlo. En este último caso, ¿qué información adicional necesita?

7.20. El **flujómetro de Thomas** es un dispositivo donde se transfiere calor a una velocidad dada de una bobina eléctrica a un fluido en movimiento y se calcula la velocidad de flujo de la corriente a partir del incremento de temperatura medido en el fluido. Suponga que se inserta un dispositivo de este tipo en una corriente de nitrógeno, y se ajusta la corriente que pasa por la bobina de calentamiento hasta que el wattímetro da una lectura de 1.25 kW, y la temperatura de la corriente pasa de 30°C y 110 kPa antes del calentador a 34°C y 110 kPA después del mismo.

(a) Si la entalpia específica del nitrógeno está dada por la fórmula

$$\hat{H}(\text{kJ/kg}) = 1.04[T(°\text{C}) - 25]$$

¿cuál es la velocidad de flujo volumétrico del gas (L/s) corriente arriba con respecto al calentador (es decir, a 30°C y 110 kPa)?

(b) Mencione algunas suposiciones efectuadas en los cálculos del inciso (a) que podrían provocar errores en la velocidad de flujo calculada.

7.21. La entalpia específica del *n*-hexano líquido a 1 atm varía en forma lineal con la temperatura y es igual a 25.8 kJ/kg a 30°C y 129.8 kJ/kg a 50°C.

(a) Determine la ecuación que relaciona $\hat{H}$(kJ/kg) con T(°C) y calcule la temperatura de referencia en la cual se basan las entalpias dadas. Después, derive una ecuación para $\hat{U}(T)$(kJ/kg) a 1 atm.

(b) Calcule la velocidad promedio de transferencia de calor necesaria para enfriar 20 kg de *n*-hexano líquido de 80° a 20°C en 5 min.

7.22. Se expande vapor a 260°C y 7.00 bar absolutas a través de una boquilla a 200°C y 4.00 bar. Una cantidad despreciable de calor se transfiere de la boquilla a los alrededores. La velocidad de aproximación del vapor es despreciable. La entalpia específica del vapor es 2974 kJ/kg a 260°C y 7 bar, y 2860 kJ/kg a 200°C y 4 bar. Emplee un balance de energía de sistema abierto para calcular la velocidad de salida del vapor.

7.23. El corazón bombea sangre a una velocidad promedio de 5 L/min. La presión manométrica del lado venoso (entrada) es 0 mm Hg y la del lado arterial (descarga) es 100 mm Hg. Se suministra energía al corazón a manera de calor liberado por la absorción de oxígeno en los músculos cardiacos: se absorben 5 mL (TPE) O_2/min y se liberan 20.2 kJ por mL de O_2 absorbido. Parte de esta energía absorbida se convierte en trabajo de flujo (aquél realizado para bombear la sangre a través del sistema circulatorio) y el balance se pierde como calor transferido a los tejidos que circundan al corazón.

(a) Simplifique la ecuación 7.4-12 para este sistema, suponiendo (entre otras cosas) que no hay cambio de la energía interna de la entrada a la salida.

(b) ¿Qué porcentaje del calor suministrado al corazón ($\dot{Q}_{\text{entrada}}$) se transforma en trabajo de flujo? (Esta respuesta puede considerarse como la eficiencia del corazón como bomba.)

7.24. El vapor saturado a 100°C se calienta a 400°C. Emplee las tablas de vapor para determinar (a) la alimentación de calor necesaria (J/s) si una corriente continua que fluye a 100 kg/s sufre el proceso a presión constante y (b) la alimentación de calor necesaria (J) si 100 kg se someten al proceso en un recipiente de volumen constante. ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los valores numéricos de estas dos cantidades?

7.25. Un aceite combustible se quema con aire en una caldera. La combustión produce 813 kW de energía térmica, 65% de la cual se transfiere como calor a los tubos de la caldera que pasan por el horno. Los productos de combustión pasan del horno a una chimenea a 650°C. El agua entra a los tubos de la caldera como líquido a 20°C y sale de ellos como vapor saturado a 20 bar absolutas.

(a) Calcule la velocidad (kg/h) a la cual se produce vapor.

(b) Emplee las tablas de vapor para estimar la velocidad de flujo volumétrico del vapor producido.

(c) Repita los cálculos del inciso (b), pero ahora suponga comportamiento de gas ideal en vez de usar las tablas de vapor. Qué estimación será más confiable, ¿la del inciso (b) o la del (c)? Explique su respuesta.

(d) ¿Qué ocurre con el 35% de la energía térmica liberada por la combustión que no se empleó para producir vapor?

7.26. Se alimenta agua líquida a una caldera a 24°C y 10 bar, donde se transforma a presión constante en vapor saturado. Utilice las tablas de vapor para calcular $\Delta\hat{H}$(kJ/kg) para este proceso y después calcule la alimentación de calor necesaria para producir 15,000 m^3/h de vapor en las condiciones de salida. Suponga que la energía cinética del líquido de entrada es despreciable y que el vapor se descarga por una tubería con 15 cm de DI.

7.27. Le asignaron para recopilar datos termodinámicos para un nuevo producto líquido que su compañía comenzará a fabricar, por lo cual decide emplear una técnica de flujo continuo para generar una correlación de $\hat{H}$ contra T. Envuelve una tubería con una cinta de calentamiento eléctrico, cubre la cinta con una capa gruesa de aislante, bombea el líquido por la tubería a razón de 228 g/min y ajusta la alimentación de potencia a la cinta de calentamiento con una resistencia variable. Para cada posición de la resistencia, registra la alimentación de potencia y la temperatura del líquido en la salida de la tubería. Multiplica la alimentación de potencia por un factor de corrección de 0.94 para determinar la velocidad de alimentación de calor al líquido. La temperatura del fluido de entrada permanece a 25°C durante todo el experimento.

Obtiene los siguientes datos:

T_{salida}°C	Entrada de calor al líquido (W)
25.0	0.0
26.4	17.0
27.8	35.3
29.0	50.9
32.4	94.4

(a) Genere una tabla de $\hat{H}$(J/g) contra T(°C), tomando 25°C y 1 atm como estados de referencia.

(b) Ajuste una línea a los datos (por el método gráfico o por el de mínimos cuadrados) para determinar el coeficiente b de una expresión de la forma $\hat{H} = b(T - 25)$.

(c) Estime la alimentación de calor necesaria para elevar la temperatura de 350 kg/min de líquido de 20°C a 40°C.

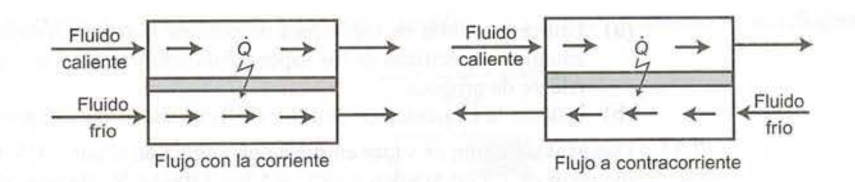
(d) El factor de corrección de 0.94 explica el hecho de que la velocidad de alimentación de energía a la cinta de calentamiento sea un poco mayor que la velocidad de alimentación de energía al líquido. ¿A dónde va la energía adicional? (Hay varias respuestas.)

7.28. Se utilizará vapor saturado a una presión manométrica de 2.0 bar para calentar una corriente de etano. Este último entra a un intercambiador de calor a 16°C y presión manométrica de 1.5 bar a razón de 795 m^3/min y se calienta a presión constante hasta 93°C. El vapor se condensa y sale del intercambiador como líquido a 27°C. La entalpia específica del etano a la presión dada es 941 kJ/kg a 16°C y 1073 kJ/kg a 93°C.

(a) ¿Cuánta energía (kW) se debe transferir al etano para calentarlo de 16°C a 93°C?

(b) Suponiendo que toda la energía transferida del vapor se emplee para calentar el etano, ¿a qué velocidad en m^3/s se debe suministrar calor al intercambiador? Si la suposición es incorrecta, ¿será demasiado alto o demasiado bajo el valor calculado?

(c) ¿Debe colocarse el intercambiador de calor de manera que el flujo vaya con la corriente o en contra de ella? (Vea el siguiente esquema) Explique su respuesta. (*Sugerencia:* recuerde que el calor siempre fluye del punto de mayor al de menor temperatura.)



7.29. El vapor sobrecalentado a 40 bar absolutas y 500°C fluye a razón de 250 kg/min hacia una turbina adiabática, donde se expande a 5 bar. La turbina desarrolla 1500 kW. Desde la turbina el vapor fluye a un calentador, donde se recalienta a presión constante hasta su temperatura inicial. Desprecie los cambios de energía cinética.

(a) Haga un balance de energía para la turbina y utilícelo para determinar la temperatura de la corriente de salida.

(b) Escriba un balance de energía para el calentador y úselo para determinar la alimentación necesaria (kW) al vapor.

(c) Verifique que el balance total de energía del proceso de dos unidades se satisfaga.

(d) Suponga que las tuberías de entrada y de salida de la turbina tienen, ambas, un diámetro de 0.5 metros. Demuestre que es razonable despreciar el cambio de energía cinética para esta unidad.

7.30. Durante un periodo de inactividad relativa, la velocidad promedio de transporte de entalpia a través de los productos metabólicos y digestivos de desecho que salen del cuerpo, menos la velocidad de transporte de entalpia por la materia prima que ingiere e inhala el cuerpo, es aproximadamente $\Delta H = -300$ kJ/h. El calor se transfiere del cuerpo a sus alrededores a una velocidad dada por:

$$Q = hA(T_s - T_0)$$

donde A es el área de superficie del cuerpo (casi 1.8 m^2 para un adulto), T_s es la temperatura de la piel (por lo general 34.2°C), T_0 es la temperatura de los alrededores del cuerpo y h es el **coeficiente de transferencia de calor**. Los valores típicos para h en el cuerpo humano son

$h = 8$ kJ/(m^2·h·°C) (para una persona totalmente vestida cuando sopla una brisa leve)

$h = 64$ kJ/(m^2·h·°C) (para una persona desnuda, sumergida en agua)

(Datos tomados de R. C. Seagrave, *Biomedical Applications of Heat and Mass Transfer*, Iowa State University Press, Ames, Iowa.)

(a) Considere al cuerpo humano como un sistema continuo en estado estacionario. Escriba el balance de energía para el cuerpo haciendo todas las simplificaciones y sustituciones adecuadas.

(b) Calcule la temperatura circundante para la cual se satisface el balance de energía (es decir, aquella a la cual la persona no sentirá calor ni frío) para una persona vestida y para otra desnuda sumergida en agua.

(c) En términos de la discusión anterior, sugiera por qué se siente más frío en un día con viento que en uno a la misma temperatura pero sin viento.

7.31. El agua líquida a 30.0°C y el agua líquida a 90.0°C se combinan en la proporción (1 kg de agua fría/2 kg de agua caliente).

(a) Use cálculos *simples* para estimar la temperatura final del agua. En este inciso, suponga que no sabe nada sobre los balances de energía.

(b) Ahora asuma una base de cálculo y escriba un balance de energía de un sistema cerrado para este proceso, despreciando los cambios de energías potencial y cinética y el trabajo de expansión, y suponiendo que la mezcla es adiabática. Utilice ese balance para calcular la energía interna específica y, por tanto (mediante las tablas de vapor), la temperatura final de la mezcla. ¿Cuál es el porcentaje de diferencia entre su respuesta y la del inciso (a)?

7.32. El vapor producido en una caldera con frecuencia está "húmedo" —es decir, está formado por vapor de agua y gotitas de líquido atrapadas—. La **calidad del vapor** húmedo se define como la fracción másica de la mezcla que corresponde al vapor.

Un vapor húmedo a presión de 5.0 bar con calidad de 0.85 se "seca" isotérmicamente evaporando el líquido atrapado. La velocidad de flujo del vapor seco es 52.5 m^3/h.

(a) Utilice las tablas de vapor para determinar la temperatura a la cual se realiza esta operación, las entalpias específicas de los vapores húmedo y seco, y la velocidad total de flujo másico de la corriente de proceso.

(b) Calcule la alimentación de calor (kW) necesaria para el proceso de evaporación.

7.33. Doscientos kg/min de vapor entran a una turbina de vapor a 350°C y 40 bar a través de una tubería con diámetro de 7.5 cm y salen a 75°C y 5 bar a través de una tubería de 5 cm. La corriente de salida puede ser vapor, líquido o "vapor húmedo" (vea el problema 7.32).

(a) Si la corriente de salida fuera vapor húmedo a 5 bar, ¿cuál sería su temperatura?

(b) ¿Cuánta energía se transfiere desde o hacia la turbina? Especifique. (Desprecie $\Delta\dot{E}_p$, pero no $\Delta\dot{E}_k$.)

7.34. La **trampa de vapor** es un dispositivo para purgar condensado de vapor de un sistema sin que salga de él vapor sin condensar. En uno de los tipos más burdos de trampas, el condensado se recolecta y eleva un flotador unido a un tapón de drenaje. Cuando el flotador alcanza cierto nivel "jala el tapón", abriendo la válvula de drenaje y permitiendo que se descargue el líquido. Después, el flotador desciende a su posición original y la válvula se cierra, evitando que escape el vapor sin condensar.

(a) Suponga que se emplea vapor saturado a 25 bar para calentar 100 kg/min de un aceite de 135°C a 185°C. Para lograr esto es necesario transferir calor al aceite a razón de 1.00×10^4 kJ/min. El vapor se condensa sobre el exterior de un banco de tubos a través del cual fluye el aceite. El condensado se recolecta en el fondo del intercambiador y sale por una trampa de vapor fijada para descargarse cuando se recolectan 1200 g de líquido. ¿Con qué frecuencia se descarga la trampa?

(b) Las trampas de vapor a menudo no se cierran en su totalidad y el vapor se fuga de manera continua, en especial cuando no se realizan exámenes periódicos de mantenimiento. Suponga que en una planta de proceso hay 1000 trampas con fuga (situación cercana a la realidad en algunas plantas), las cuales funcionan en las condiciones del inciso (a), y que es necesario alimentar, en promedio, 10% adicional de vapor a los condensadores para compensar las fugas de vapor sin condensar. Más aún, suponga que el costo de generar el vapor adicional es $\$1/10^6$ Btu, donde el denominador se refiere a la entalpia del vapor que se fuga en relación con agua líquida a 20°C. Estime el costo anual de las fugas basándose en una operación de las 24 horas del día, 360 días del año.

7.35. Una turbina descarga 200 kg/h de vapor saturado a 10.0 bar absolutas. Se desea generar vapor a 250°C y 10.0 bar mezclando la descarga de la turbina con una segunda corriente de vapor sobrecalentado a 300°C y 10.0 bar.

(a) Si se van a generar 300 kg/h del producto en fase de vapor, ¿cuánto calor debe agregar a la mezcla?

(b) Si, por otro lado, la mezcla se lleva a cabo en forma adiabática, ¿a qué velocidad se generará el producto en fase vapor?

7.36. El agua líquida a 60 bar y 250°C pasa por una válvula de expansión adiabática y emerge a presión P_f y temperatura T_f. Si P_f es lo bastante baja, parte del líquido se evapora.

(a) Si $P_f = 1.0$ bar, determine la temperatura de la mezcla final (T_f) y la fracción de alimentación líquida que se evapora (y_v) escribiendo un balance de energía en torno a la válvula y despreciando $\Delta\dot{E}_k$.

(b) Si tomó en cuenta $\Delta\dot{E}_k$ en el inciso (a), ¿cómo se compararía la temperatura de salida calculada con el valor que determinó? ¿Qué ocurre con el valor calculado de y_v? Explique su respuesta.

(c) ¿Cuál es el valor de P_f por arriba del cual no se produciría evaporación?

(d) Dibuje las formas de las gráficas de T_f contra P_f y y_v contra P_f para 1 bar $\leq P_f \leq$ 60 bar. Explique en forma breve su razonamiento.

7.37. Un tanque de 10.0 m^3 contiene vapor a 275°C y 15.0 bar. El tanque y su contenido se enfrían hasta que la presión desciende a 1.0 bar. Durante el proceso se condensa algo de vapor.

(a) ¿Cuánto calor se transfirió del tanque?

(b) ¿Cuál es la temperatura final del contenido del tanque?

(c) ¿Qué cantidad de vapor (kg) se condensó?

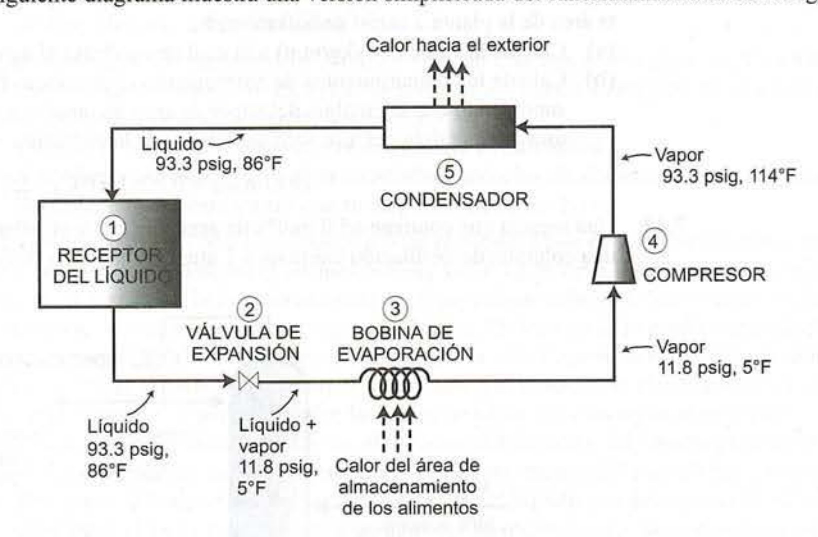
7.38. En la limpieza por aspersión se emplean chorros de vapor a alta velocidad. El vapor a 15.0 bar con sobrecalentamiento de 150°C se alimenta a una válvula bien aislada a razón de 1.00 kg/s. Cuando el vapor atraviesa la válvula, su presión desciende a 1.0 bar. La corriente de salida puede ser vapor en su totalidad o una mezcla de vapor y líquido. Es posible despreciar los cambios de energías cinética y potencial.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo, suponiendo que de la válvula emergen tanto líquido como vapor.

(b) Escriba un balance de energía y úselo para determinar la velocidad total del flujo de entalpia en la corriente de salida ($\dot{H}_{\text{salida}} = \dot{m}_l \hat{H}_l + \dot{m}_v \hat{H}_v$). Después determine si el vapor de salida es, de hecho, una mezcla de líquido y vapor o si es vapor puro. Explique su razonamiento.

(c) ¿Cuál es la temperatura de la corriente de salida?

7.39. El siguiente diagrama muestra una versión simplificada del funcionamiento de un refrigerador:



Un **recipiente de líquido** ①, contiene un refrigerante líquido (cualquiera de los diversos hidrocarburos halogenados, como CCl_2F_2) a altas temperatura y presión. El líquido pasa a través de una **válvula de expansión** ②, donde su presión cae en forma instantánea, enfriándose hasta su punto de ebullición a esta presión y se evapora en parte. La mezcla líquido-vapor pasa por un **serpentín evaporador** ③. El aire que procede del área de almacenamiento de comida circula sobre el serpentín, y el calor absorbido por el refrigerante evaporado en el serpentín ocasiona que dicho aire se enfríe. El vapor refrigerante frío que sale del serpentín pasa a un **compresor** ④, donde se lleva de nuevo a alta presión y durante el proceso su temperatura aumenta. El vapor caliente pasa entonces por un **condensador** ⑤, donde se enfría y condensa a presión constante. El aire que absorbe el calor que desprende el fluido que se condensa se descarga fuera del refrigerador, y el refrigerante licuado regresa al recipiente del líquido.

Suponga que el refrigerante R-12 (el nombre común del CCl_2F_2) experimenta este ciclo a una velocidad de circulación de 40 lb_m/min, y las temperaturas y presiones en los diferentes puntos del ciclo son las que se muestran en el diagrama de flujo. A continuación se dan los datos termodinámicos para el refrigerante R-12:

Fluido saturado: $T = 5°F, \hat{H}_{liq} = 9.6$ Btu/lbm, $\hat{H}_{vap} = 77.8$ Btu/lb_m
$T = 86°F, \hat{H}_{liq} = 27.8$ Btu/lb_m, $\hat{H}_{vap} = 85.8$ Btu/lb_m

Vapor sobrecalentado: $T = 114°F, P = 93.3$ psig, $\hat{H}_{vap}$ 90 Btu/lb_m

(a) Suponga que la válvula de expansión es adiabática y $\Delta\dot{E}_k$ es despreciable. Aplique un balance de energía en torno a la válvula para calcular la fracción de refrigerante que se evapora en esta etapa del proceso.

(b) Calcule la velocidad en Btu/min a la cual se transfiere calor al refrigerante que se evapora en el serpentín. (Esto constituye el enfriamiento útil realizado en el sistema.)

(c) Si las pérdidas caloríficas en el condensador son 2500 Btu/min, ¿cuántos caballos de fuerza debe suministrar el compresor al sistema? (Aplique un balance total de energía para resolver este problema.)

7.40. Trescientos L/h de una mezcla gaseosa de 20 mol% de C_3H_8-80% de n-C_4H_{10} a 0°C y 1.1 atm y 200 L/h de una mezcla de 40 mol% de C_3H_8-60% de n-C_4H_{10} a 25°C y 1.1 atm se combinan y calientan hasta 227°C a presión constante. Calcule los requerimientos de calor en kJ/h. (Vea el ejemplo 7.6-2.) A continuación se incluyen las entalpias del propano y el n-butano. Suponga comportamiento ideal del gas.

T(°C)	Propano $\hat{H}$(J/mol)	Butano $\hat{H}$(J/mol)
0	0	0
25	1772	2394
227	20,685	27,442

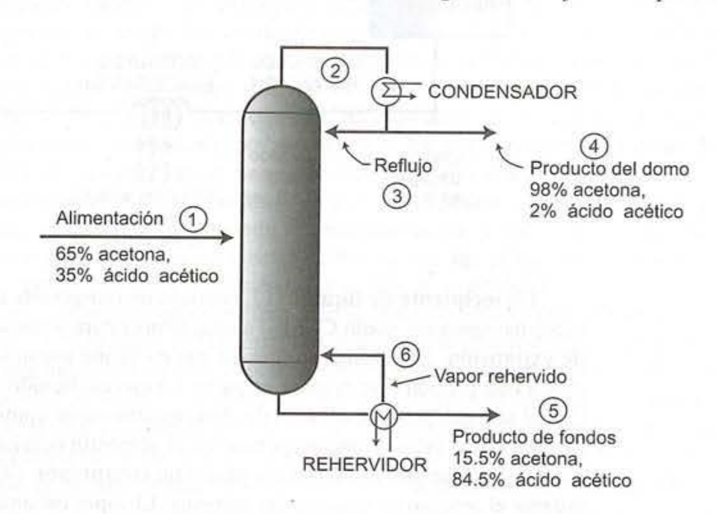
7.41. Se desea enfriar aire que está a 38°C, con humedad relativa de 97%, hasta 18°C, para alimentarlo a cierta área de la planta a razón de 510 m^3/min.

(a) Calcule la velocidad (kg/min) a la cual se condensa el agua.

(b) Calcule los requerimientos de enfriamiento en toneladas (1 ton de enfriamiento = 12,000 Btu/h), suponiendo que la entalpia del vapor de agua es igual a la del vapor saturado a la misma temperatura y la entalpia del aire seco está dada por la expresión

$$\hat{H}(\text{kJ/mol}) = 0.0291[T(°\text{C}) - 25]$$

7.42. Una mezcla que contiene 65.0 mol% de acetona (Ac) y el balance de ácido acético (AA), se separa en una columna de destilación continua a 1 atm. El diagrama de flujo de la operación es como sigue:



La corriente de producto del domo de la columna es un vapor que pasa por un condensador. El líquido condensado se divide en dos corrientes iguales: una se toma como producto del domo (destilado) y la otra (*reflujo*) se regresa a la columna. La corriente del producto de fondos de la columna es un líquido que se vaporiza en forma parcial en un rehervidor. La corriente de líquido que emerge de este último se toma como producto de fondos y el vapor se regresa a la columna, como vapor *rehervido*. La columna pierde una cantidad despreciable de calor, de modo que los únicos sitios del sistema donde se realiza la transferencia externa de calor son el condensador y el rehervidor.

Datos de la corriente

Alimentación ①	Líquido, 67.5°C, 65 mol% Ac, 35% AA
Producto del domo ②	Vapor, 63.0°C, 98 mol% Ac, 2% AA
Destilado ③ / **Reflujo** ④	Líquido, 56.8°C, 98 mol% Ac, 2% AA
Producto de fondos ⑤	Líquido, 98.7°C, 15.5 mol% Ac, 84.5% AA
Vapor rehervido ⑥	Líquido, 98.7°C, 54.4 mol% Ac, 45.6% AA

Datos termodinámicos

$\hat{H}$(cal/mol)

	Acetona		Ácido acético	
T(°C)	$\hat{H}_l$	$\hat{H}_v$	$\hat{H}_l$	$\hat{H}_v$
56.8	0	7205	0	5723
63.0	205	7322	194	6807
67.5	354	7403	335	6884
98.7	1385	7946	1312	7420

(a) Tomando como base 100 mol de alimentación, calcule los requerimientos netos de calor (cal) para el proceso. (Puede despreciar los calores de mezcla, aunque hacer esto para líquidos diferentes como acetona y ácido acético puede introducir cierto grado de error.)

(b) Empleando la misma base, calcule la alimentación de calor necesaria al rehervidor y el calor que se debe eliminar del condensador.

7.43. Se combina vapor sobrecalentado a T_1(°C) y 10.0 bar con vapor saturado a T_2(°C) y 7.0 bar en la proporción (1.96 kg de vapor a 10 bar)/(1.0 kg de vapor a 7 bar). La corriente de producto está a 250°C y 7.0 bar. El proceso opera en estado estacionario.

(a) Calcule T_1 y T_2 suponiendo que la mezcladora es adiabática.

(b) Si, de hecho, se pierde calor de la mezcladora hacia los alrededores, diga si su estimación de T_1 fue demasiado alta o baja y explique su respuesta en forma breve.

7.44. Un tanque de agua de 200.0 litros puede tolerar presiones hasta de 20.0 bar absolutas antes de romperse. En determinado momento el tanque contiene 165.0 kg de agua líquida, las válvulas de llenado y de salida están cerradas y la presión absoluta en el espacio de cabeza de vapor sobre el líquido (que puede suponerse sólo contiene vapor de agua) es 3.0 bar. Un técnico de la planta enciende el calentador del tanque, pensando en elevar la temperatura del agua a 155°C, pero en ese momento lo llaman y olvida regresar a apagar el calentador. Sea t_1 el instante en que se enciende el calentador y t_2 el momento antes de que el tanque se rompa. Emplee las tablas de vapor para los siguientes cálculos.

(a) Determine la temperatura del agua, el volumen del líquido y del espacio para vapor por encima de él (L) y la masa de vapor de agua en el espacio por encima del líquido (kg) en el tiempo t_1.

(b) Determine la temperatura del agua, el volumen del líquido y el del espacio de cabeza de vapor encima de él (L) y la masa de vapor de agua (g) en dicho espacio que se evapora entre t_1 y t_3. (*Sugerencia:* emplee el hecho de que la masa total del agua en el tanque y el volumen total del mismo permanecen constantes entre t_1 y t_2.)

(c) Calcule la cantidad de calor (kJ) transferida al contenido del tanque entre t_1 y t_2. Indique dos motivos por los cuales la alimentación real de calor al tanque debe haber sido mayor que el valor calculado.

(d) Mencione tres factores distintos responsables del aumento de presión resultante de la transferencia de calor al tanque. (*Sugerencia:* uno se relaciona con el efecto de la temperatura sobre la densidad del agua líquida.)

(e) Señale las maneras en que se podría haber evitado este accidente.

7.45. Un vapor húmedo a 20 bar con calidad de 0.97 (vea el problema 7.32) se fuga a través de una trampa de vapor defectuosa y se expande a una presión de 1 atm. Puede considerarse que el proceso se realiza en dos etapas: una expansión adiabática rápida a 1 atm acompañada por evaporación total de las gotitas de líquido en el vapor húmedo, seguida por enfriamiento a 1 atm hasta la temperatura ambiente. $\Delta \dot{E}_k$ puede despreciarse en ambas etapas.

(a) Estime la temperatura del vapor sobrecalentado justo después de la expansión adiabática rápida.

(b) Alguien que observara la trampa de vapor vería un espacio claro justo afuera de la fuga y una columna blanca formándose a poca distancia de él. (El mismo fenómeno se puede observar en el pico de una tetera cuando el agua alcanza la ebullición.) Explique esta observación. ¿Cuál sería la temperatura en el punto en que se inicia la columna de vapor?

7.46. Ocho onzas fluidas (1 qt = 32 oz) de una bebida en un vaso se enfriarán a 18.0°C agregando hielo y agitando. Las propiedades de la bebida pueden considerarse las del agua líquida. La entalpia del hielo en relación con el agua líquida en el punto triple es −348 kJ/kg. Estime la masa de hielo que se debe fundir para que la temperatura del líquido llegue a 4°C, despreciando las pérdidas de energía hacia los alrededores. (Sugerencia: para este proceso intermitente isobárico, el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$.)

7.47. Un bloque de 25 g de hierro a 175°C se deja caer en 1 L de agua contenida en un matraz aislado a 20°C y 1 atm. La entalpia específica del hierro está dada por la expresión $\hat{H}(\text{J/g}) = 17.3T(°\text{C})$.

(a) ¿Qué temperatura de referencia se empleó como base de la fórmula de entalpia?

(b) Calcule la temperatura final del contenido del matraz, suponiendo que el proceso es adiabático, ocurre evaporación despreciable de agua, se transfiere una cantidad despreciable de calor a la pared del matraz, y la entalpia específica del agua líquida a 1 atm y a una temperatura dada es la del líquido saturado a la misma temperatura. (*Nota:* para este proceso intermitente isobárico, el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$.)

7.48. Horacio Meshuggeneh tiene sus propias ideas sobre cómo hacer las cosas. Por ejemplo, la mayoría de la gente emplearía un termómetro para determinar la temperatura de un horno. Como es alérgico a hacer las cosas como los demás, Meshuggeneh hace el siguiente experimento: coloca una barra de cobre con masa de 5.0 kg en el horno y pone $\Delta \hat{H} = 2919$, y una barra idéntica en un recipiente bien aislado de 20.0 litros que contiene 5.00 L de agua líquida y el resto de vapor saturado a 760 mm Hg absolutas.

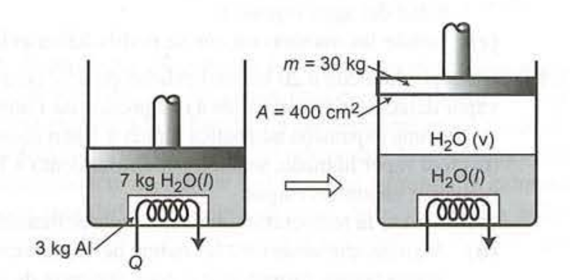
Aguarda el tiempo suficiente para que ambas barras alcancen el equilibrio térmico con sus alrededores, y después retira con rapidez la barra del horno, saca la segunda barra del recipiente y coloca la primera barra en lugar de ésta, tapa el recipiente a la perfección, aguarda a que el contenido alcance el equilibrio y observa la lectura en un manómetro integrado en el recipiente. El valor que lee es 50.1 mm Hg. Después, usa el hecho de que el cobre tiene una gravedad específica de 8.92 y una energía interna específica dada por la expresión $\hat{U}(\text{kJ/kg}) = 0.36T(°\text{C})$ para calcular la temperatura del horno.

(a) La suposición de Meshuggeneh es que la barra puede transferirse del horno al recipiente sin pérdidas caloríficas. Si hace esta suposición, ¿qué temperatura calcula para el horno? ¿Cuántos gramos de agua se evaporan en el proceso? (Desprecie el calor transferido a la pared del recipiente —es decir, suponga que el calor perdido por la barra se transfiere en su totalidad al agua del recipiente. Además, recuerde que está tratando con un sistema cerrado una vez que se coloca la barra caliente en el recipiente.)

(b) De hecho, la barra perdió 8.3 kJ de calor entre el horno y el recipiente. ¿Cuál es la verdadera temperatura del horno?

(c) El experimento recién descrito fue en realidad el segundo intento de Meshuggeneh. La primera vez que lo hizo, la presión manométrica final del recipiente fue negativa. ¿Qué olvidó hacer?

7.49. Un cilindro aislado por completo, que tiene un pistón sin fricción a prueba de fugas con masa de 30.0 kg y área de superficie de 400.0 cm^2, contiene 7.0 kg de agua líquida y una barra de aluminio de 3.0 kg. La barra de aluminio tiene una bobina eléctrica empotrada en ella, de modo que es posible transferir cantidades conocidas de calor a la misma. El aluminio tiene una gravedad específica de 2.70 y energía interna específica dada por la fórmula $\hat{U}(\text{kJ/kg}) = 0.94T(°\text{C})$. Puede considerarse que la energía interna del agua líquida a cualquier temperatura es la del líquido saturado a dicha temperatura. Se transfiere una cantidad despreciable de calor a la pared del cilindro. La presión atmosférica es 1.00 atm. El cilindro y su contenido están, al principio, a 20°C.



Suponga que la bobina de calentamiento transfiere 3310 kJ a la barra y que se permite luego que el contenido del cilindro se equilibre.

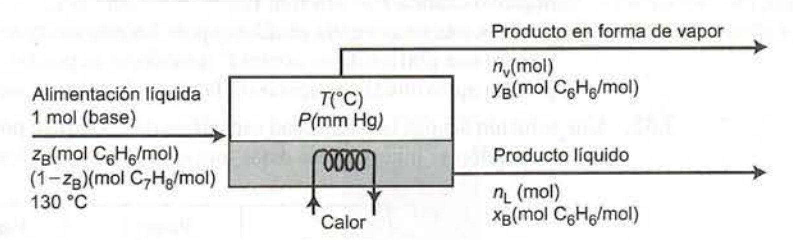
(a) Calcule la presión del contenido del cilindro durante el proceso y después determine si la cantidad de calor transferida al sistema bastará para vaporizar parte del agua.

(b) Determine las siguientes cantidades: (i) la temperatura final del sistema; (ii) los volúmenes (cm^3) de las fases líquida y de vapor presentes en el equilibrio; y (iii) la distancia vertical que viaja el pistón del principio al final del proceso. [*Sugerencia:* escriba un balance de energía para todo el proceso, considerando que el contenido del cilindro es el sistema. Observe que este último es cerrado y realiza trabajo al desplazar el pistón en forma vertical. La magnitud de este trabajo es $W = P\Delta V$, donde P es la presión constante del sistema y ΔV es el cambio de volumen del sistema del estado inicial al final.]

(c) Calcule un límite superior para la temperatura que puede alcanzar la barra de aluminio durante el proceso, e indique la condición que debería aplicarse para que la barra se acercara a esta temperatura.

7.50. Un recipiente rígido de 5.00 litros contiene 4.00 L de agua líquida en equilibrio con 1.00 L de vapor de agua a 25°C. Se transfiere calor al agua mediante una bobina eléctrica sumergida en ella. El volumen de la misma es despreciable. Utilice las tablas de vapor para calcular la temperatura y presión finales (bar) del sistema y la masa de agua vaporizada (g) si se agregan 2915 kJ al agua y no se transfiere calor de ésta a los alrededores. (*Nota:* se requiere un cálculo por prueba y error.)

7.51. Una mezcla líquida de benceno y tolueno se separará en un tanque de evaporación instantánea de etapa única en equilibrio.



La presión de la unidad puede ajustarse a cualquier valor deseado, y también puede ajustarse la alimentación de calor para variar la temperatura a la cual se lleva a cabo la separación. Las corrientes de producto vapor y líquido emergen ambas a la temperatura T(°C) y la presión P (mm Hg) mantenida en el recipiente.

Suponga que las presiones de vapor del benceno y tolueno están dadas por la ecuación de Antoine, tabla 6.11; que la ley de Raoult (ecuación 6.4-1) es aplicable; y que las entalpias del benceno y el tolueno en líquido y vapor son funciones lineales de la temperatura. Las entalpias específicas a dos temperaturas para cada sustancia en cada fase son:

C_6H_6(l) ($T = 0$°C, $\hat{H} = 0$ kJ/mol) ($T = 80$°C, $\hat{H} = 10.85$ kJ/mol)
C_6H_6(v) ($T = 80$°C, $\hat{H} = 41.61$ kJ/mol) ($T = 120$°C, $\hat{H} = 45.79$ kJ/mol)
C_7H_8(l) ($T = 0$°C, $\hat{H} = 0$ kJ/mol) ($T = 111$°C, $\hat{H} = 18.58$ kJ/mol)
C_7H_8(v) ($T = 89$°C, $\hat{H} = 49.18$ kJ/mol) ($T = 111$°C, $\hat{H} = 52.05$ kJ/mol)

(a) Suponga que la alimentación de benceno y tolueno es equimolar ($z_B = 0.500$). Tome como base 1 mol de alimentación y efectúe el análisis de grados de libertad para la unidad, con objeto de demostrar que cuando se especifican T y P es posible calcular las composiciones molares de cada fase (x_B y y_B), los moles de los productos vapor y líquido (n_L y n_V), y la alimentación de calor necesaria (Q). *No haga cálculos numéricos en esta parte.*

(b) Efectúe los cálculos para el inciso (a) con $T = 90$°C y $P = 652$ mm Hg. (*Sugerencia:* derive primero una ecuación para x_B que pueda resolverse por prueba y error mediante valores conocidos de T y P.)

(c) Para $z_B = 0.5$ y $T = 90$°C, hay un rango de presiones de operación factibles para el evaporador, $P_{\min} < P < P_{\text{máx}}$. Si la presión del evaporador cayera fuera de este rango no se lograría separar al benceno del tolueno. ¿Por qué no? ¿Qué emergería de la unidad si $P < P_{\min}$? ¿Qué emergería si $P > P_{\text{máx}}$? [*Sugerencia:* observe su solución al inciso (b) y piense cómo cambiaría si P disminuyera.]

***(d)** Elabore una hoja de cálculo para llevar a cabo los cálculos del inciso (b) y después úsela para determinar $P_{\text{máx}}$ y $P_{\min}$. La hoja debe tener la apariencia siguiente (se muestran algunas soluciones):

Problema 7.51—Vaporización instantánea de benceno y tolueno									
zB	T	P	pB*	pT*	xB	yB	nL	nV	Q
0.500	90.0	652	1021				0.5543		8.144
0.500	90.0	714							−6.093
0.500	90.0								

*Problema de computadora.

Pueden emplearse columnas adicionales para almacenar otras variables calculadas (p. ej., las entalpias específicas). Explique en pocas palabras por qué Q es positivo cuando $P = 652$ mm Hg y negativo cuando $P = 714$ mm Hg.

(e) En filas sucesivas, repita el cálculo para las mismas z_B y T a diversas presiones entre $p_{mín}$ y $p_{máx}$. Genere una gráfica de n_V contra P (usando, si es posible, el programa de hoja de cálculo). ¿A qué presión aproximada se vaporizará la mitad de la corriente de alimentación?

7.52. Una solución acuosa con gravedad específica de 1.12 fluye por un canal con corte transversal variable. A continuación se muestran los datos tomados en dos posiciones axiales del canal:

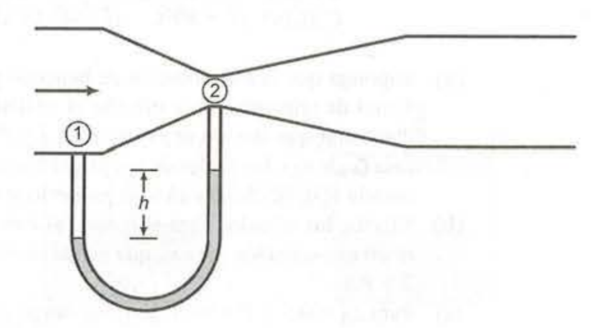
	Punto 1	Punto 2
$P_{manométrica}$	1.5×10^5 Pa	9.77×10^4 Pa
u	5.00 m/s	?

El punto 2 está 6.00 metros más arriba que el 1.

(a) Despreciando la fricción, calcule la velocidad en el punto 2. (Vea el ejemplo 7.7-1.)

(b) Si el diámetro de la tubería en el punto 2 es 6.00 cm, ¿cuál es su diámetro en el punto 1?

7.53. Un **medidor venturi** es un dispositivo que mide las velocidades de flujo de fluidos y su funcionamiento se asemeja al del medidor de orificio (sección 3.2b). Consta de una constricción ahusada en una tubería con derivaciones de presión que conducen a un manómetro diferencial en puntos corriente arriba de la constricción y en el punto de constricción máxima (la **garganta**). La lectura del manómetro se relaciona en forma directa con la velocidad de flujo en la línea.



Suponga que medirá la velocidad de flujo de un fluido incompresible con un medidor venturi, el cual tiene un área de corte transversal en el punto 1 cuatro veces mayor que la del 2.

(a) Derive la relación entre las velocidades u_1 y u_2 en los puntos 1 y 2.

(b) Escriba la ecuación de Bernoulli para el sistema entre los puntos 1 y 2, y úsela para probar que hasta el grado en que la fricción es despreciable

$$P_1 - P_2 = \frac{15\rho \dot{V}^2}{2A_1^2}$$

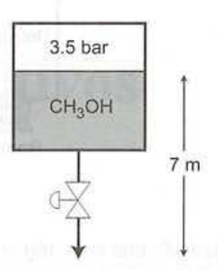
donde P_1 y P_2 son las presiones en los puntos 1 y 2, ρ y $\dot{V}$ son la densidad y la velocidad de flujo volumétrico del fluido en movimiento y A_1 es el área de corte transversal de la tubería en el punto 1.

(c) Suponga que este medidor se usará para medir la velocidad de flujo de una corriente de agua, utilizando mercurio como fluido manométrico, y se registra una lectura de $h = 38$ cm en el manómetro. ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico del agua si el diámetro de la tubería en el punto 1 es 15 cm? (Recuerde la ecuación 3.4-6 del manómetro diferencial.)

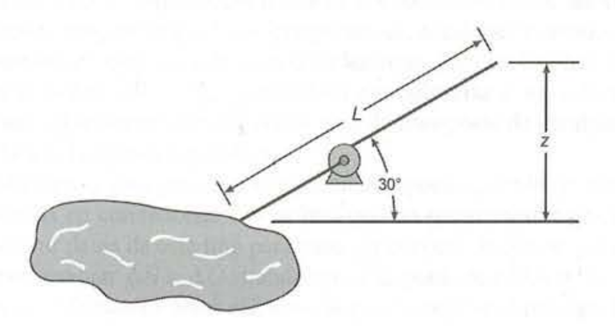
7.54. Un tanque de gran tamaño contiene metanol a presión de 3.1 bar absolutas. Cuando se abre una válvula en el fondo del tanque, el metanol drena libremente por un tubo con DI de 1 cm, cuya salida se encuentra 7.00 m por debajo de la superficie del metanol. La presión en la salida de la tubería de descarga es 1 atm.

(a) Utilice la ecuación de Bernoulli para estimar la velocidad de descarga y de flujo del metanol en L/min cuando la válvula de descarga se abre por completo. Desprecie la velocidad de descenso del nivel de metanol en el tanque. (Vea el ejemplo 7.7-2.)

(b) Cuando la válvula de descarga está cerrada en parte, la velocidad de flujo disminuye, lo cual significa que $\Delta u^2/2$ cambia. Sin embargo, los otros dos términos de la ecuación de Bernoulli ($\Delta P/\rho$ y $g\Delta z$) permanecen iguales. ¿Cómo explicaría este resultado contradictorio en apariencia? (*Sugerencia:* examine las suposiciones efectuadas al derivar la ecuación de Bernoulli.)



7.55. Se bombeará agua de un lago a una estación de vigilancia en la ladera de una montaña (vea la figura). La velocidad de flujo debe ser 95 gal/min, y el canal de flujo es un tubo de acero estándar de 1 pulgada del número 40 (DI = 1.049 in.). Se dispone de una bomba capaz de suministrar 8 hp($= -\dot{W}_s$). Las pérdidas por fricción $\hat{F}$(ft·lb_f/lb_m) son iguales a 0.041 L, donde L(ft) es la longitud de la tubería. Calcule la elevación máxima, z, de la estación de vigilancia por arriba del lago, si la tubería asciende en un ángulo de 30°C.



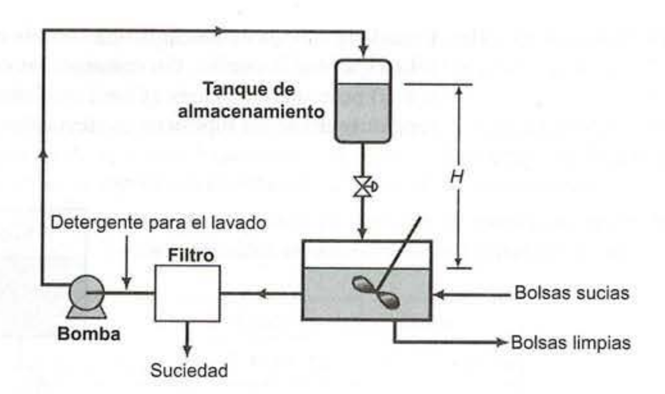
7.56. El agua de un reservorio pasa sobre una presa a través de una turbina y se descarga por una tubería con DI de 70 cm en un punto a 65 m por debajo de la superficie del lago. La turbina suministra 0.80 MW. Calcule la velocidad de flujo requerida del agua en m^3/min despreciando la fricción. (Vea el ejemplo 7.7-3.) Si se incluyera la fricción, ¿se requeriría una velocidad de flujo mayor o menor? (*Nota:* la ecuación que resolverá en este problema tiene raíces múltiples. Encuentre una solución menor de 2 m^3/s.)

7.57. Para retirar las partículas de materia de los gases que salen por las chimeneas de proceso y de las calderas en una enorme planta industrial se emplean filtros de bolsas de tela, pero éstas se tapan y deben reemplazarse con frecuencia. Como son bastante caras, en vez de desecharlas se vacían, se lavan y se reutilizan. En el proceso de lavado, una solución de detergente con gravedad específica de 0.96 fluye desde un tanque de almacenamiento a una lavadora. El efluente líquido de la máquina se bombea a través de un filtro para eliminar la suciedad y el detergente limpio se recircula de nuevo al tanque de almacenamiento.

El detergente fluye del tanque de almacenamiento a la lavadora por gravedad y se alimenta a una velocidad de 600 L/min. Todas las tuberías de la línea tienen diámetro interno de 4.0 cm. Las pérdidas por fricción son despreciables en la línea que va del tanque a la máquina de lavado cuando la válvula está abierta por completo, y $\hat{F}$ = 72 J/kg en la línea de regreso, que incluye la bomba y el filtro.

(a) Calcule el valor de la altura H (vea la figura, en la página siguiente) necesaria para obtener la velocidad de flujo deseada del detergente hacia la lavadora cuando la válvula está abierta por completo.

(b) Suponga que la bomba tiene una eficiencia de 75%, es decir, suministra 75% de su valor nominal como trabajo de flecha. ¿Qué valor nominal (kW) debe tener la bomba para regresar 600 L/min de detergente al tanque de almacenamiento?



7.58. Mil litros de una solución que contiene 95% por peso de glicerol-5% de agua se diluirán al 60% de glicerol, agregándole una solución al 35% que se bombea desde un gran tanque de almacenamiento a través de una tubería con DI de 5 cm a velocidad constante. La tubería se descarga en un punto 23 m por arriba de la superficie del líquido en el tanque de almacenamiento. La operación se lleva a cabo isotérmicamente y tarda 13 min en completarse. La pérdida por fricción ($\hat{F}$ de la ecuación 7.7-2) es 50 J/kg. Calcule el volumen final de la solución y el trabajo de flecha en kW que la bomba debe suministrar, suponiendo que la superficie de la solución almacenada y la salida de la tubería están, ambas, a 1 atm.

Datos: $\rho_{H_2O} = 1.00$ kg/L, $\rho_{gli} = 1.26$ kg/L. (Úselas para estimar las densidades de la solución.)

Capítulo 8

Balances en procesos no reactivos

Hemos visto que para un sistema abierto en el cual es posible despreciar el trabajo de flecha y los cambios de energía cinética y potencial, el balance de energía se reduce a

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H}$$

$$= \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

donde las $\hat{H}_i$ corresponden a las entalpias específicas de los componentes de las corrientes de entrada y salida en sus condiciones de proceso respectivas (temperaturas, presiones y estados de agregación) en relación con esos componentes en otras condiciones de referencia. Para un balance integral sobre un sistema cerrado a volumen constante ($W = 0$), n (cantidad) reemplazaría a $\dot{n}$ (velocidad de flujo) en esta ecuación, U (energía interna) reemplazaría a $\dot{H}$ (velocidad de transporte de entalpia) y $\hat{U}$ (energía interna específica) reemplazaría a $\hat{H}$ (entalpia específica).

En el capítulo 7 estudiamos sólo procesos que incluían especies para las cuales las entalpias específicas y las energías internas en condiciones específicas podían encontrarse en tablas. Por desgracia, no siempre es posible encontrar datos de este tipo para cada especie con la que se trabaja. Este capítulo describe procedimientos para evaluar $\Delta \dot{H}$ o ΔU cuando no se dispone de tablas de $\hat{H}$ y $\hat{U}$ para todas las especies del proceso. Una vez efectuados estos cálculos, se puede escribir el balance de energía y resolverlo como se hizo antes.

8.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Definir de manera formal (en términos de energías internas y entalpias) y en palabras comprensibles para un estudiante del último año de preparatoria, las variables $C_v(T)$ (capacidad calorífica a volumen constante), $C_p(T)$ (capacidad calorífica a presión constante), $\Delta\hat{H}_m$ (calor de fusión), $\Delta\hat{H}_v$ (calor de vaporización), calores estándar de fusión y vaporización y $\Delta\hat{H}_s$ (calor de solución o calor de mezcla).
- Calcular $\Delta\hat{U}$ y $\Delta\hat{H}$ para los siguientes cambios de estado de una especie; de ser posible, empleando las entalpias y las energías internas, capacidades caloríficas, calores latentes y gravedades específicas de líquidos y sólidos tabuladas en este libro: (a) cambios isotérmicos de presión, (b) cambios isobáricos (a presión constante) de temperatura, (c) cambios de fase isotérmicos isobáricos, y (d) mezcla isotérmica isobárica de dos o más especies. Indicar cuándo son exactas y constituyen una buena o mala aproximación las fórmulas que se emplean para estos cálculos.
- Dado el estado de referencia (fase, temperatura y presión) y un estado de proceso para una especie, (a) elegir una trayectoria desde el estado de referencia al de proceso que conste de una serie de cambios de presión isotérmicos, cambios de temperatura isobáricos y cambios de fase isotérmicos isobáricos;

(b) calcular $\hat{U}$ y $\hat{H}$ para la especie en el estado de proceso en relación con la especie en el estado de referencia.

- Es común que los libros de física y química de secundaria y preparatoria señalen que el calor (Q) necesario para elevar la temperatura de una masa m de una sustancia la cantidad ΔT es $Q = mC_p\,\Delta T$, donde C_p se define como la capacidad calorífica de la sustancia. Explicar por qué esta fórmula es nada más una aproximación. Enumerar las suposiciones necesarias para obtenerla a partir del balance de energía de un sistema cerrado ($Q + W = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$).
- Si en su clase cubren la sección 8.3e, evaluar

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\,dT$$

usando la regla trapezoidal o la de Simpson (Apéndice A.3) a partir de datos para C_p a varias temperaturas entre T_1 y T_2.
- Estimar la capacidad calorífica de una especie líquida o sólida mediante la regla de Kopp. Determinar el calor de fusión y el de vaporización de una especie empleando las correlaciones de la sección 8.4b.
- Dado cualquier proceso no reactivo para el cual se vayan a calcular la transferencia de calor necesaria Q, o la velocidad de transferencia de calor $\dot{Q}$, (a) dibujar y marcar el diagrama de flujo, incluyendo Q o $\dot{Q}$ en el marcado; (b) llevar a cabo un análisis de grados de libertad; (c) escribir los balances de materia y energía y otras ecuaciones que emplearía para encontrar todas las cantidades solicitadas; (d) llevar a cabo los cálculos, y (e) enumerar las suposiciones y aproximaciones incluidas en los cálculos.
- Dado un proceso adiabático o cualquier otro proceso no reactivo para el cual se especifique el valor de Q (sistema cerrado) o $\dot{Q}$ (sistema abierto), escribir ecuaciones de balance de materia y energía y resolverlas en forma simultánea para obtener las cantidades solicitadas.
- Definir los términos *temperatura de bulbo seco*, *temperatura de bulbo húmedo* y *volumen húmedo* del aire húmedo. Dados los valores de dos variables cualesquiera graficadas sobre el diagrama psicrométrico (temperaturas de bulbo seco o de bulbo húmedo, humedades absoluta y relativa, punto de rocío, volumen húmedo), determinar los valores de las variables restantes y la entalpia específica para el aire húmedo. Utilizar el diagrama psicrométrico para llevar a cabo cálculos de balance de materia y de energía en procesos de calentamiento, enfriamiento, humidificación o deshumidificación, que incluyan aire y agua a 1 atm.
- Explicar el significado del término, contradictorio en apariencia, *enfriamiento adiabático*. Explicar cómo funcionan el enfriamiento por aspersión y la humidificación, la deshumidificación por aspersión y el secado por aspersión. Explicar cómo es posible deshumidificar el aire mediante aspersión de agua en el mismo. Utilizar el diagrama psicrométrico para llevar a cabo cálculos de balances de materia y energía en una operación de enfriamiento adiabático que incluya aire y agua a 1 atm.
- Explicar a un estudiante de primer año de ingeniería por qué un matraz que contiene ácido se calienta si se le agrega agua.
- Usar los datos de calor de solución de la tabla B.10 y los de capacidad calorífica de solución para (a) calcular la entalpia de una solución de ácido clorhídrico, sulfúrico o de hidróxido de sodio de composición conocida (fracción molar de soluto) en relación con el soluto puro y el agua a 25°C; (b) calcular la velocidad necesaria de transferencia de calor a o desde un proceso en el cual se forma, diluye o combina una solución acuosa de HCl, H_2SO_4 o NaOH con otra solución de la misma especie, y (c) calcular la temperatura final al formar, diluir o combinar en forma adiabática una solución acuosa de HCl, H_2SO_4 o NaOH con otra solución de la misma especie.
- Llevar a cabo los cálculos de balance de materia y energía para un proceso que incluya soluciones para las cuales se dispone de diagramas de entalpia-concentración.

8.1 ELEMENTOS DE LOS CÁLCULOS DE BALANCE DE ENERGÍA

En esta sección describimos un procedimiento para resolver problemas de balance de energía, el cual aplicaremos para procesos no reactivos (en este capítulo) y procesos reactivos (capítulo 9). La sección

8.1a revisa el concepto de *estado de referencia* para los cálculos específicos de energía interna y entalpia y la sección 8.1b analiza el hecho de que $\hat{U}$ y $\hat{H}$ son propiedades de estado, de modo que los valores de ΔU o ΔH (sistema cerrado) y $\Delta\dot{H}$ (sistema abierto) calculados para un proceso son independientes de los estados de referencia elegidos para el cálculo de $\hat{U}_i$ y $\hat{H}_i$. La sección 8.1c describe un procedimiento para organizar los cálculos de balance de energía y presenta un ejemplo ilustrativo extenso. El resto del capítulo introduce fórmulas y métodos para calcular ΔU, ΔH y $\Delta\dot{H}$ para procesos que incluyen calentamiento y enfriamiento, compresión y descompresión, cambios de fase, mezcla de líquidos y solución de gases en sólidos y líquidos.

8.1a Estados de referencia: un repaso

Recordemos que es imposible conocer los valores absolutos de $\hat{U}$ y $\hat{H}$ para una especie en un estado dado. $\hat{U}$ (kJ/mol) es la suma de las energías cinéticas de las 6.02×10^{23} moléculas de un gramo-mol de la especie, más las energías intramoleculares cinéticas y potenciales de todos los átomos y las partículas subatómicas, que son cantidades imposibles de determinar. Como $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$ y no podemos conocer el valor de $\hat{U}$, tampoco podemos conocer el valor de $\hat{H}$ en un estado específico.

Por fortuna, no es necesario conocer los valores absolutos de $\hat{U}$ o $\hat{H}$ en estados específicos: basta con conocer $\Delta\hat{U}$ y $\Delta\hat{H}$ para *cambios* de estado específicos, y podemos determinar estas cantidades mediante experimentos.[1] Por tanto, es posible elegir de manera arbitraria un **estado de referencia** para una especie y determinar $\Delta\hat{U} = \hat{U} - \hat{U}_{\text{ref}}$ para la transición desde el estado de referencia hasta una serie de otros estados. Si establecemos $\hat{U}_{\text{ref}} = 0$, entonces $\hat{U}(= \Delta\hat{U})$ para un estado específico es la *energía interna específica en ese estado en relación con el de referencia*. Las entalpias específicas de cada estado pueden entonces calcularse a partir de la definición, $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$, siempre y cuando se conozca el volumen específico ($\hat{V}$) de la especie a las temperatura y presión dadas.

Los valores de $\hat{U}$ y $\hat{H}$ en las tablas de vapor se generaron por este procedimiento. Se eligió como estado de referencia el agua líquida en el punto triple [H_2O(l, 0.01°C, 0.00611 bar)], punto en el cual $\hat{U}$ se definió como cero. Según la tabla B.7, para vapor de agua a 400°C y 10.0 bar, $\hat{U} = 2958$ kJ/kg. Esto *no* significa que el valor absoluto de $\hat{U}$ para el agua en el estado específico sea 2958 kJ/kg; recuerde que es imposible conocer el valor absoluto de $\hat{U}$. Esto significa que $\hat{U}$ del vapor de agua a 400°C y 10.0 bar es 2958 kJ/kg *en relación con el agua en el estado de referencia*, o

$$H_2O(\text{l, 0.01°C, 0.00611 bar}) \rightarrow H_2O(\text{v, 400°C, 10.0 bar}),\ \Delta\hat{U} = 2958 \text{ kJ/kg}$$

En relación con el agua en el mismo estado de referencia, la entalpia específica del vapor de agua a 400°C y 10.0 bar es

$$\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$$

$$= 2958 \text{ kJ/kg} + \frac{10 \text{ bar} \,\Big|\, 0.307 \text{ m}^3 \,\Big|\, 10^3 \text{ L} \,\Big|\, 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol·K)}}{\Big|\, \text{kg} \,\Big|\, 1 \text{ m}^3 \,\Big|\, 0.08314 \text{ L·bar/(mol·K)}}$$

$$= 3264 \text{ kJ/kg}$$

Las cantidades 8.314×10^{-3} y 0.08314 son valores de la constante de los gases expresada en distintas unidades (vea el interior de la cubierta trasera del libro).

AUTOEVALUACIÓN Suponga que el vapor de agua a 300°C y 5 bar se elige como un estado de referencia donde $\hat{H}$ se define como cero. En relación con este estado, ¿cuál es la entalpia específica del agua líquida a 75°C y 1 bar? ¿Cuál es la energía interna específica del agua líquida a 75°C y 1 bar? (Use la tabla B.7.)

[1] El método es transferir una cantidad medida de energía, Q, a una masa conocida de una especie, m, en un sistema cerrado en condiciones tales que $W = 0$, $\Delta E_k = 0$, y $\Delta E_p = 0$; medir cualquier cambio de temperatura, presión y fase, y calcular el $\Delta\hat{U}$ correspondiente a estos cambios a partir del balance de energía $Q = m\Delta\hat{U}$.

8.1b Trayectorias hipotéticas de proceso

En el capítulo 7 observamos que $\hat{U}$ y $\hat{H}$ son **propiedades de estado** de una especie: es decir, sus valores sólo dependen del estado de la especie —sobre todo de su temperatura y estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) y, en menor grado, de su presión (y para mezclas de algunas especies, de su fracción molar en la mezcla)—. Una propiedad de estado no depende de cómo llegó la especie a dicho estado. En consecuencia, *cuando una especie pasa de un estado a otro, tanto* $\Delta\hat{U}$ *como* $\Delta\hat{H}$ *para el proceso son independientes de la trayectoria que ésta siga del primer estado al segundo.*

En la mayor parte del presente capítulo y en el 9 aprenderá a calcular los cambios de energía interna y de entalpia asociados con ciertos procesos; de manera específica,

1. ***Cambios en P con T y estado de agregación constantes*** (sección 8.2).
2. ***Cambios en T con P y estado de agregación constantes*** (sección 8.3).
3. ***Cambios de fase con T y P constantes*** —fusión, solidificación, vaporización, condensación, sublimación (sección 8.4).
4. ***Mezcla de dos líquidos o solución de un gas o un sólido en un líquido con T y P constantes*** (sección 8.5).
5. ***Reacción química con T y P constantes*** (capítulo 9).

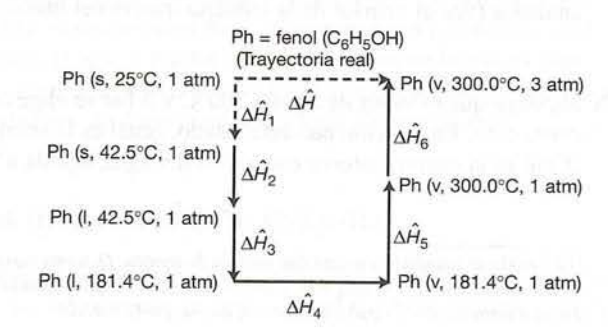
Por ejemplo, la compresión de gas hidrógeno de 1 atm a 300 atm a 25°C es un proceso Tipo 1; la fusión del hielo a 0°C y después el calentamiento del agua líquida a 30°C, todo a 1 atm, es un proceso Tipo 3 seguido por uno Tipo 2; la mezcla de ácido sulfúrico y agua a temperatura constante de 20°C y presión constante de 1 atm es un proceso Tipo 4.

Una vez que sabemos cómo calcular $\Delta\hat{U}$ y $\Delta\hat{H}$ para estos cinco tipos de procesos es posible calcular estas cantidades para *cualquier* proceso, aprovechando el hecho de que $\hat{U}$ y $\hat{H}$ son propiedades de estado. El procedimiento consiste en construir una **trayectoria de proceso** hipotética, desde el estado inicial hasta el final, que conste de una serie de pasos para los cinco tipos de proceso dados. Tras hacer esto, calculamos $\Delta\hat{H}$ para cada uno de los pasos, y después se suman los valores de las $\Delta\hat{H}$ para los pasos, con el fin de calcular $\Delta\hat{H}$ para el proceso total. *Como* $\hat{H}$ *es una propiedad de estado,* $\Delta\hat{H}$ *calculado para la trayectoria hipotética del proceso —la cual construimos por conveniencia— es el mismo que* $\Delta\hat{H}$ *para la trayectoria real que sigue el proceso.* El mismo procedimiento puede emplearse para calcular $\Delta\hat{U}$ para cualquier proceso.

Supongamos, por ejemplo, que deseamos calcular $\Delta\hat{H}$ para un proceso donde el fenol sólido a 25°C y 1 atm se transforma a vapor de fenol a 300°C y 3 atm. Si tuviéramos una tabla de entalpias para este alcohol, bastaría con restar $\hat{H}$ del estado inicial de $\hat{H}$ del estado final, o

$$\Delta\hat{H} = \hat{H}(\text{vapor, 300°C, 3 atm}) - \hat{H}(\text{sólido, 25°C, 1 atm})$$

Sin embargo, carecemos de dicha tabla. Por tanto, procederemos a construir una trayectoria hipotética del proceso desde el sólido a 25°C y 1 atm hasta el vapor a 300°C y 3 atm. Para ello, nos adelantaremos un poco y observaremos que la tabla B.1 da los cambios de entalpia para la fusión de fenol a 1 atm y 42.5°C (el punto de fusión normal del fenol) y para la vaporización de fenol a 1 atm y 181.4°C (el punto de ebullición normal del fenol). En consecuencia, elegimos la siguiente trayectoria de proceso hipotética:



Observe que en esta trayectoria los pasos primero, tercero y quinto son de Tipo 2 (cambio de T a P constante), el segundo y el cuarto pasos son de Tipo 3 (cambio de fase a T y P constantes), y el sexto paso es de Tipo 1 (cambio de P a T constantes). Observe, además, que se hizo que los cambios de fase se produjeran en condiciones para las cuales se dispone de los cambios de entalpia tabulados.

El siguiente paso del cálculo sería determinar los valores de $\Delta\hat{H}$ para los pasos 1, 3, 5 y 6 por los métodos que se describirán en la sección 8.2; leer los valores de $\Delta\hat{H}_2$ y $\Delta\hat{H}_4$ en la tabla B.1 y después aplicar el hecho de que la entalpia es una propiedad de estado para calcular la $\Delta\hat{H}$ deseada ($\Delta\hat{H}$ para la línea punteada superior de la figura), como

$$\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2 + \Delta\hat{H}_3 + \Delta\hat{H}_4 + \Delta\hat{H}_5 + \Delta\hat{H}_6$$

AUTOEVALUACIÓN Construya una trayectoria de proceso para cada uno de los siguientes casos, la cual conste de pasos secuenciales de los cinco tipos mencionados en la sección anterior. (Se da una solución ilustrativa para el primer proceso.)

1. El nitrógeno a 20°C y 200 mm Hg se calienta y se comprime a 140°C y 40 atm. (Una solución de un número infinito de posibilidades: calentarlo a 200 mm Hg desde 20°C a 140°C, y después comprimirlo isotérmicamente de 200 mm Hg a 40 atm.)
2. El vapor de ciclohexano a 180°C y 5 atm se enfría y condensa a ciclohexano líquido a 25°C y 5 atm. El cambio de entalpia para la condensación del ciclohexano a 80.7°C y 1 atm es conocido.
3. Agua a 30°C y 1 atm y NaOH a 25°C y 1 atm se mezclan para formar una solución acuosa de NaOH a 50°C y 1 atm. Se conoce el cambio de entalpia para la solución del NaOH en agua a 25°C y 1 atm.
4. Se mezclan O_2 a 170°C y 1 atm y CH_4 a 25°C y 1 atm y se dejan reaccionar en su totalidad para formar CO_2 y H_2O a 300°C y 1 atm. Se conoce el cambio de entalpia para la reacción que ocurre a 25°C y 1 atm.

8.1c Procedimiento para calcular balances de energía

La mayoría de los problemas al final de este capítulo y del 9 son muy similares a los de los capítulos 4 a 6; dados los valores de algunas variables de proceso (temperaturas, presiones, fases, cantidades o velocidades de flujo y fracciones molares de los componentes de las corrientes de alimentación y de producto), calcular los valores de otras variables del proceso. A partir de este capítulo, se le pedirá que calcule el calor transferido a o desde el sistema de proceso (una variable adicional), para lo cual será necesario que escriba y resuelva un balance de energía (otra ecuación adicional).

El siguiente es el procedimiento a seguir para el cálculo del balance de energía.

1. ***Realice todos los cálculos de balances de materia requeridos.***
2. ***Escriba la forma adecuada del balance de energía (sistema abierto o cerrado) y elimine cualquier término que sea cero o insignificante para el sistema de proceso dado.*** Para un sistema estacionario cerrado, cancele ΔE_k y ΔE_p y desprecie W si el volumen del sistema es constante, no hay partes móviles (como un agitador para mezclar en un tanque de agitación) y no se transfiere energía a o desde el sistema mediante electricidad o radiación. Para un sistema abierto en estado estacionario, es posible cancelar $\Delta\dot{E}_p$ si no hay separación vertical apreciable entre los puertos de entrada y salida, y también $\dot{W}_s$ si no hay partes móviles (como una bomba o un álabe de turbina) y no se transfiere energía por electricidad o radiación. Además, si hay cambios de temperatura mayores de algunos grados, hay cambios de fase o reacciones químicas en el proceso, por lo general puede despreciarse $\Delta\dot{E}_k$.
3. ***Elija un estado de referencia —fase, temperatura y presión— para cada especie que participa en el proceso.*** Si buscara $\hat{H}$ o $\hat{U}$ para una especie en una tabla (como las de vapor para el agua), elija el estado de referencia empleado para generar dicha tabla; de lo contrario, escoja uno de los estados de entrada o de salida como referencia para la especie (de modo que por lo menos alguna $\hat{H}$ o $\hat{U}$ pueda igualarse a cero).

4. ***Para un sistema cerrado a volumen constante, construir una tabla con columnas para la cantidad inicial y la final de cada especie (m_i o n_i) y las energías internas específicas en relación con los estados de referencia elegidos ($\hat{U}_i$).*** [2] ***Para un sistema abierto, construir una tabla con columnas para las velocidades de flujo de los componentes de las corrientes de entrada y de salida ($\dot{m}_i$ o $\dot{n}_i$) y las entalpías específicas en relación con los estados de referencia elegidos ($\hat{H}_i$).*** Insertar los valores conocidos de las cantidades o velocidades de flujo y las energías internas específicas y entalpías, e insertar marcadores para las entradas que deben calcularse (p. ej., $\hat{H}_1$, $\hat{H}_2$,...). El siguiente ejemplo ilustra la construcción de una tabla como ésta.
5. ***Calcular todos los valores requeridos de $\hat{U}_i$ (o $\hat{H}_i$) e insertar los valores en los sitios adecuados de la tabla.*** Para realizar el cálculo sobre una especie en un estado particular (entrada o salida), elija cualquier trayectoria conveniente desde el estado de referencia hasta el de proceso y determine $\hat{U}_i$ ($\hat{H}_i$) como $\Delta\hat{U}$ ($\Delta\hat{H}$) para esa trayectoria. Las secciones 8.2 a 8.5 describen estos cálculos para diferentes procesos.
6. ***Calcular***

Sistema cerrado: $\Delta U = \sum_{\text{final}} n_i\hat{U}_i - \sum_{\text{inicial}} n_i\hat{U}_i$ o $\sum_{\text{salida}} m_i\hat{U}_i - \sum_{\text{entrada}} m_i\hat{U}_i$

Sistema abierto: $\Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$ o $\sum_{\text{salida}} \dot{m}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i\hat{H}_i$

7. ***Calcular cualquier término de trabajo, energía cinética o potencial que no se haya anulado del balance de energía.***
8. ***Resolver del balance de energía cualquier variable desconocida (a menudo Q o $\dot{Q}$).***

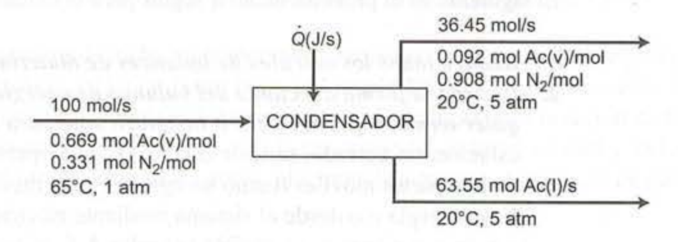
Sistema cerrado: $Q - W = \Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p$

Sistema abierto: $\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$

El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento completo para un sistema abierto. Le recomendamos tomar el tiempo para seguir cada paso, aunque algunas partes pueden no ser del todo claras, hasta que llegue al material que se explica más adelante en este capítulo. Entre mejor entienda el ejemplo, más fácil le será comprender el resto del capítulo y resolver los problemas al final del mismo.

EJEMPLO 8.1-1 ***Balance de energía de un condensador***

La acetona (que se denota como Ac) se condensa en forma parcial de una corriente de gas que contiene 66.9% de mol de vapor de acetona y el balance de nitrógeno. Las especificaciones del proceso y los cálculos de balance de materia conducen al siguiente diagrama de flujo.



El proceso opera en estado estacionario. Calcule la velocidad de enfriamiento necesaria.

SOLUCIÓN Seguiremos el procedimiento descrito antes del ejemplo.

1. ***Llevar a cabo los cálculos de balance de materia necesarios.*** En este ejemplo no se requiere ninguno.
2. ***Escribir y simplificar el balance de energía.***

[2] Usar $\hat{H}_i$ en lugar de $\hat{U}_i$ para un sistema cerrado a presión constante, porque $Q = \Delta H$ para tales sistemas.

Para este sistema abierto en estado estacionario, $\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$. No hay partes móviles en el sistema ni se transfiere energía por electricidad o radiación, de modo que $\dot{W}_s = 0$. No hay una distancia vertical significativa que separe a los puertos de entrada y salida, de modo que $\Delta\dot{E}_p \approx 0$. Ocurren cambios de fase y de temperatura no despreciables, de modo que $\Delta\dot{E}_k \approx 0$ (relativos a $\Delta\dot{H}$). El balance de energía se reduce a

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$$

3. ***Elegir estados de referencia para la acetona y el nitrógeno.***

Los estados de referencia pueden elegirse por conveniencia para los cálculos, ya que esta elección no tiene efecto sobre el valor calculado de $\Delta\dot{H}$. Más adelante se explicará que la tabla B.8 da las entalpias específicas del nitrógeno en relación con el N_2(g, 25°C, 1 atm), por lo cual este estado constituye una elección conveniente para el nitrógeno. No hay datos tabulados de la entalpia para la acetona en el libro, por lo cual elegiremos una de las condiciones de la corriente de proceso, Ac(1, 20°C, 5 atm), como estado de referencia para esta especie, lo cual nos permitirá fijar el valor correspondiente de $\hat{H}$ como igual a cero, en vez de tener que calcularlo.

4. ***Construir una tabla de entalpia de entrada y de salida.***

Primero escribimos los estados de referencia elegidos y después construimos una tabla como la que se muestra a continuación:

Referencias: Ac(l, 20°C, 5 atm), N_2(g, 25°C, 1 atm)

Sustancia	$\dot{n}_{\text{entrada}}$ (mol/s)	$\hat{H}_{\text{entrada}}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{\text{salida}}$ (mol/s)	$\hat{H}_{\text{salida}}$ (kJ/mol)
Ac(v)	66.9	$\hat{H}_1$	3.35	$\hat{H}_3$
Ac(l)	—	—	63.55	0
N_2	33.1	$\hat{H}_2$	33.1	$\hat{H}_4$

Observe los siguientes puntos sobre la tabla:

- El nitrógeno sólo tiene un estado de entrada (gas, 65°C, 1 atm) y uno de salida (gas, 20°C, 5 atm), así que sólo necesitamos una fila en la tabla para el N_2. La acetona tiene un estado de entrada (vapor, 65°C, 1 atm), pero dos de salida (vapor y líquido, cada uno a 20°C y 5 atm), de modo que requerimos dos filas para esta especie.
- Marcamos (con guiones) las dos celdas correspondientes a $\dot{n}_{\text{entrada}}$ y $\hat{H}_{\text{entrada}}$ para la acetona líquida, ya que no entra acetona líquida al sistema.
- Los valores de $\dot{n}$ se obtienen del diagrama de flujo. La velocidad de flujo del vapor de acetona en la entrada, por ejemplo, se determina como (100 mol/s)[0.669 mol Ac(v)/mol] = 66.9 mol Ac(v)/s.
- Puesto que la acetona líquida que sale del sistema está en el estado de referencia, su entalpia específica se iguala a cero.
- Se marcaron cuatro entalpias específicas desconocidas y deben determinarse en el paso 5.

5. ***Calcular todas las entalpias específicas desconocidas.***

Para calcular las cuatro entalpias específicas desconocidas de la tabla, construimos trayectorias hipotéticas de proceso desde los estados de referencia hasta los de las especies en el proceso y evaluamos $\Delta\hat{H}$ para cada trayectoria. Ésta es la parte del cálculo que aún no aprende a realizar. Le mostraremos cómo calcular $\hat{H}_1$ para ilustrar el método, le daremos los resultados de los demás cálculos y describiremos en detalle los procedimientos necesarios en las secciones 8.2 a 8.5.

$$\hat{H}_1 = \text{entalpia específica de Ac(v, 65°C, 1 atm) relativo a Ac(1, 20°C, 5 atm)}$$
$$= \Delta\hat{H} \text{ para Ac(1, 20°C, 5 atm)} \rightarrow \text{Ac(v, 65°C, 1 atm)}$$

Al elegir una trayectoria de proceso para determinar $\Delta\hat{H}$, es útil saber que este capítulo da fórmulas y datos para los cambios de entalpia correspondientes a determinados tipos de procesos:

- La sección 8.2 da la fórmula $\Delta\hat{H} = \hat{V}\Delta P$ para el cambio de presión (ΔP) que sufre un líquido o sólido con volumen específico constante $\hat{V}$. El valor de $\hat{V}$ para la acetona líquida puede determinarse como 0.0734 L/mol a partir de la gravedad específica (0.791) que se da en la tabla B.1.

- La sección 8.3 muestra que $\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\,dT$ para un cambio de T_1 a T_2 a P constante. La tabla B.2 da las fórmulas para $C_p(T)$, la *capacidad calorífica a presión constante*. Las siguientes son las fórmulas para la acetona líquida y en vapor:

$$\text{Ac(l):}\quad C_p\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot{}^\circ\text{C}}\right) = 0.123 + 18.6\times10^{-5}T$$

$$\text{Ac(v):}\quad C_p\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot{}^\circ\text{C}}\right) = 0.07196 + 20.10\times10^{-5}T - 12.78\times10^{-8}T^2 + 34.76\times10^{-12}T^3$$

donde T está en °C.

- La sección 8.4 define el *calor de vaporización* $\Delta\hat{H}_v(T_{peb})$, como $\Delta\hat{H}$ para un cambio de líquido a vapor en el punto de ebullición normal, T_{peb}. La tabla B.1 dice que T_{peb} para la acetona es 56.0°C y $\Delta\hat{H}_v(T_{peb})$ es 30.2 kJ/mol.

La siguiente trayectoria de proceso desde el estado de referencia [Ac(l), 20°C, 5 atm] hasta el de proceso [Ac(v, 56°C, 1 atm)] nos permitirá emplear toda esta información para determinar $\hat{H}_1$:[3]

$$\text{Ac(l, 20°C, 5 atm)} \xrightarrow{\Delta\hat{H}_{1a}} \text{Ac(l, 20°C, 1 atm)} \xrightarrow{\Delta\hat{H}_{1b}} \text{Ac(l,56°C, 1 atm)}$$

$$\xrightarrow{\Delta\hat{H}_{1c}} \text{Ac(v, 56°C, 1 atm)} \xrightarrow{\Delta\hat{H}_{1d}} \text{Ac(v, 65°C, 1 atm)}$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{H}_1 = \Delta\hat{H}_{\text{trayectoria}}$$

$$= \Delta\hat{H}_{1a} + \Delta\hat{H}_{1b} + \Delta\hat{H}_{1c} + \Delta\hat{H}_{1d}$$

$$= \hat{V}_{\text{ac(l)}}(1\text{ atm} - 5\text{ atm}) + \int_{20°\text{C}}^{56°\text{C}} (C_p)_{\text{Ac(l)}}\,dT + (\Delta\hat{H}_v)_{\text{Ac}} + \int_{56°\text{C}}^{65°\text{C}} (C_p)_{\text{Ac(v)}}\,dT$$

Al sustituir los valores de $\hat{V}_{\text{Ac(l)}}$ y $\Delta\hat{H}_v$ y las fórmulas para $C_p(T)$ en la expresión para $\hat{H}_1$, y realizar las conversiones de unidades e integraciones necesarias, se obtiene $\hat{H}_1$ = (0.0297 + 4.68 + 30.2 + 0.753) kJ/mol = 35.7 kJ/mol).

Procediendo de manera similar, se obtienen los valores de $\hat{H}_2$, $\hat{H}_3$ y $\hat{H}_4$ que aparecen en la siguiente tabla de entalpia revisada:

Referencias: Ac(l, 20°C, 5 atm), N_2(g, 25°C, 1 atm)

Sustancia	$\dot{n}_{\text{entrada}}$ (mol/s)	$\hat{H}_{\text{entrada}}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{\text{salida}}$ (mol/s)	$\hat{H}_{\text{salida}}$ (kJ/mol)
Ac(v)	66.9	35.7	3.35	32.0
Ac(l)	—	—	63.55	0
N_2	33.1	1.16	33.1	−0.10

6. ***Calcular*** $\Delta\dot{H}$.

$$\Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$$

$$= (3.35\text{ mol/s})(32.0\text{ kJ/mol}) + [(63.55)(0) + (33.1)(-0.10) - (66.9)(35.7) - (33.1)(1.16)]\text{kJ/s}$$

$$= -2320\text{ kJ/s}$$

Los factores de esta última ecuación vienen en forma directa de la tabla de entalpias de entrada y salida.

7. ***Calcular todo el trabajo diferente de cero, y los términos de energía cinética y potencial.***

Como no hay trabajo de flecha y los cambios de energía cinética y potencial son despreciables, no hay nada que hacer en este paso.

[3] Para una exactitud total, se incluiría un paso donde la acetona y el nitrógeno se mezclen, puesto que las referencias son las especies puras; sin embargo, cuando los gases se mezclan los cambios de entalpia en general son despreciables (sección 8.5).

8. *Despejar $\dot{Q}$ del balance de energía.*

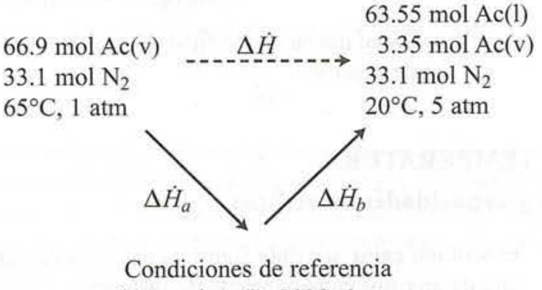
$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = -2320 \text{ kJ/s} = \boxed{-2320 \text{ kW}}$$

El calor debe transferirse desde el condensador a razón de 2320 kW para lograr el enfriamiento y la condensación requeridos.

Antes de terminar esta sección analicemos lo que acabamos de hacer desde una perspectiva diferente. El proceso para el cual necesitamos calcular $\Delta\dot{H}$ (= $\dot{Q}$) puede representarse como sigue:

66.9 mol Ac(v) 33.1 mol N_2 65°C, 1 atm	$\xrightarrow{\Delta\dot{H}}$	63.55 mol Ac(l) 3.35 mol Ac(v) 33.1 mol N_2 20°C, 5 atm

Para calcular $\Delta\dot{H}$, en efecto construimos la siguiente trayectoria de proceso:



El cambio total de entalpia para el primer paso $\Delta\dot{H}_a$ es el negativo de $\Delta\dot{H}$ para el proceso en el cual la acetona y el nitrógeno pasan de las condiciones de referencia a las de entrada, o

$$\Delta\dot{H}_a = -\sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$$

De manera similar, $\Delta\dot{H}_b$ es el cambio de entalpia para el proceso en el cual la acetona y el nitrógeno pasan de las condiciones de referencia a las de salida, o

$$\Delta\dot{H}_b = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i$$

Como la entalpia es una función de estado, el cambio total de entalpia para el proceso debe ser

$$\Delta\dot{H} = \Delta\dot{H}_a + \Delta\dot{H}_b = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$$

Aún falta esbozar los métodos para calcular $\Delta\hat{U}$ y $\Delta\hat{H}$ para los distintos tipos de procesos discutidos. Los métodos para los cuatro primeros (cambio de P a T constante, cambio de T a P constante, cambio de fase a T y P constantes, y mezcla o solución a T y P constantes) se describen en las secciones 8.2 a 8.5 del presente capítulo, y los métodos para las reacciones químicas a T y P constantes se dan en el capítulo 9.

8.2 CAMBIOS DE PRESIÓN A TEMPERATURA CONSTANTE

Se ha observado, de manera experimental, que la energía interna es casi independiente, lo mismo que el volumen específico, de la presión para sólidos y líquidos a una temperatura fija. Por tanto, *si la presión de un sólido o líquido cambia a temperatura constante, puede escribir* $\Delta\hat{U} \approx 0$ *y* $\Delta\hat{H}$ $[= \Delta\hat{U} + \Delta(P\hat{V})] \approx \hat{V}\,\Delta P$.

Tanto $\hat{U}$ como $\hat{H}$ son independientes de la presión para gases ideales. En consecuencia, *se puede asumir, de manera general, que $\Delta\hat{U} \approx 0$ y $\Delta\hat{H} \approx 0$ para un gas bajo un cambio isotérmico de presión, a menos que participen gases que estén a temperaturas muy inferiores a 0°C, o presiones muy superiores a 1 atm.* [Si se dispone de tablas de $\hat{U}(T, P)$ o $\hat{H}(T, P)$ para el gas, por supuesto no será necesario hacer esta suposición.] Si los gases están lejos de ser ideales, o si se someten a cambios de presión grandes, deberá emplear tablas de propiedades termodinámicas (como las tablas de vapor para el agua), o correlaciones termodinámicas que están fuera del alcance de este libro, para determinar $\Delta\hat{U}$ o $\Delta\hat{H}$. Una buena fuente de tales correlaciones es el capítulo 5 de Reid, Prausnitz y Poling.[4]

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál de las siguientes suposiciones parece razonable para cada proceso isotérmico descrito a continuación? (i) $\Delta\hat{U} \approx 0$, $\Delta\hat{H} \approx 0$; (ii) $\Delta\hat{U} \approx 0$, $\Delta\hat{H} \neq 0$; (iii) ni (i) ni (ii).
   (a) H_2O (l, 1 atm) → H_2O (l, 1200 atm), $T = 25°C$
   (b) N_2 (g, 1 atm) → N_2 (g, 1.2 atm), $T = 25°C$
   (c) N_2 (g, 1 atm) → N_2 (g, 200 atm), $T = 25°C$
2. Considere el proceso

$$C_2H_6 \text{ (g, 25°C, 1 atm)} \rightarrow C_2H_6 \text{ (g, 25°C, 30 atm)}$$

¿Cómo usaría las gráficas de compresibilidad para determinar si es razonable despreciar $\Delta\hat{H}$ en este proceso?

8.3 CAMBIOS DE TEMPERATURA

8.3a Calor sensible y capacidades caloríficas

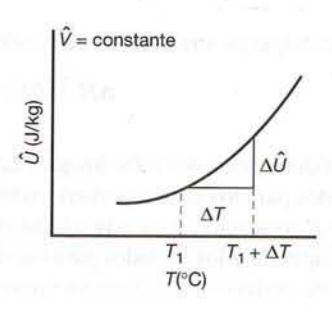
El término **calor sensible** significa que es necesario transferir calor para aumentar o reducir la temperatura de una sustancia o mezcla de sustancias. La cantidad de calor requerida para producir un cambio de temperatura en un sistema puede determinarse a partir de la forma adecuada de la primera ley de la termodinámica:

$$Q = \Delta U \text{ (sistema cerrado)} \quad \textbf{(8.3-1)}$$

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} \text{ (sistema abierto)} \quad \textbf{(8.3-2)}$$

(Despreciando los cambios de energía cinética y potencial y el trabajo.) Por tanto, para determinar los requerimientos de calor sensible para un proceso de calentamiento o enfriamiento, debe ser capaz de determinar ΔU o $\Delta\dot{H}$ para el cambio de temperatura específico.

La energía interna específica de una sustancia depende en gran medida de la temperatura. Si ésta se incrementa o reduce de manera tal que el volumen del sistema permanece constante, la energía interna específica podría variar como se muestra en la siguiente gráfica:



Un cambio de temperatura ΔT de T_1 conduce a un cambio $\Delta\hat{U}$ de la energía interna específica. Como $\Delta T \rightarrow 0$, la relación $\Delta\hat{U}/\Delta T$ se aproxima a un valor límite (es decir, la pendiente de la curva en T_1), que es, por definición, la **capacidad calorífica a volumen constante** de la sustancia, y se representa como C_v.

[4]R. C. Reid, J. H. Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

$$C_v(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta \hat{U}}{\Delta T} \right\} = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_V \tag{8.3-3}$$

Como la gráfica de $\hat{U}$ contra T por lo general no es una línea recta, C_v (la pendiente de la curva) es una función de la temperatura.

Según la ecuación 8.3-3, el cambio de $\hat{U}$ para un incremento de temperatura de T a $T + dT$ a volumen constante es

$$d\hat{U} = C_v(T)\, dT \tag{8.3-4}$$

y el cambio $\Delta \hat{U} = \hat{U}_2 - \hat{U}_1$ asociado con un cambio de temperatura de T_1 a T_2 a volumen constante es, en consecuencia,

$$\Delta \hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T)\, dT \tag{8.3-5}$$

Ahora, suponga que el volumen y la temperatura de la sustancia cambian. Para calcular $\Delta \hat{U}$, se puede dividir el proceso en dos pasos —un cambio en $\hat{V}$ a T constante seguido por un cambio en T a $\hat{V}$ constante.

$$A(T_1, \hat{V}_1) \xrightarrow{\Delta \hat{U}_1} A(T_1, \hat{V}_2) \xrightarrow{\Delta \hat{U}_2} A(T_2, \hat{V}_2)$$

$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{\Delta \hat{U}}$$

Como $\hat{U}$ es una propiedad de estado, $\Delta \hat{U}$ (la cantidad deseada) es igual a $\Delta \hat{U}_1 + \Delta \hat{U}_2$. Pero para gases ideales y (hasta una buena aproximación) para líquidos y sólidos, $\hat{U}$ depende sólo de T, entonces, dado que T es constante en el paso 1, $\Delta U_1 \approx 0$ para cualquier sustancia, excepto un gas no ideal. Además, como el segundo paso es un cambio de temperatura a volumen constante, $\Delta \hat{U}_2$ se obtiene mediante la ecuación 8.3-5. En resumen, para un cambio de temperatura de T_1 a T_2

$$\boxed{\Delta \hat{U} \approx \int_{T_1}^{T_2} C_v(T)\, dT} \tag{8.3-6}$$

Gas ideal: exacta
Sólido o líquido: buena aproximación
Gas no ideal: válida sólo si V es constante

EJEMPLO 8.3-1 ***Evaluación de un cambio de energía interna a partir de una capacidad calorífica tabulada***

Calcule el calor necesario para calentar 200 kg de óxido nitroso de 20°C a 150°C en un recipiente a volumen constante. La capacidad calorífica a volumen constante del N_2O en este rango de temperaturas está dada por la ecuación

$$C_v\ (\text{kJ/kg·°C}) = 0.855 + 9.42 \times 10^{-4} T$$

donde T se da en °C.

SOLUCIÓN Por la ecuación 8.3-6,

$$\Delta \hat{U}(\text{kJ/kg}) = \int_{20°\text{C}}^{150°\text{C}} (0.855 + 9.42 \times 10^{-4} T) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot °\text{C}} \right) dT$$

$$= 0.855T\Big]_{20°\text{C}}^{150°\text{C}} + \frac{9.42 \times 10^{-4} T^2}{2}\Bigg]_{20°\text{C}}^{150°\text{C}}$$

$$= (111 + 10.4)\ \text{kJ / kg} = 121\ \text{kJ / kg}$$

El balance de energía para este sistema cerrado es

$$Q = \Delta U = m(\text{kg})\, \Delta \hat{U}\ (\text{kJ/kg}) = (200\ \text{kg})(121\ \text{kJ/kg}) = \boxed{24{,}200\ \text{kJ}}$$

A continuación, supongamos que se calienta una sustancia a presión constante y consideremos el cambio de entalpia resultante. Igual que la energía interna, la entalpia depende en gran medida de la tem-

peratura. Si $\Delta\hat{H}$ es el cambio de entalpia específica resultante de un incremento de temperatura a presión constante de T a $T + \Delta T$, entonces, conforme ΔT se aproxima a cero, la relación $\Delta\hat{H}/\Delta T$ tiende hacia un valor limitante definido como **capacidad calorífica a presión constante** que se denota como C_p.

$$C_p(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta\hat{H}}{\Delta T} \right\} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \tag{8.3-7}$$

Procediendo como antes, observamos que el cambio de $\hat{H}$ para un cambio de temperatura a presión constante de T a $T + dT$ es

$$d\hat{H} = C_p(T)\, dT$$

y, por tanto, para un cambio de T_1 a T_2 a presión constante

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\, dT \tag{8.3-8}$$

Para un proceso $A(T_1, P_1) \rightarrow A(T_2, P_2)$, es posible construir una trayectoria de proceso de dos pasos

$$A(T_1, P_1) \xrightarrow{\Delta\hat{H}_1} A(T_1, P_2) \xrightarrow{\Delta\hat{H}_2} A(T_2, P_2)$$

$$\Delta\hat{H}$$

El primero es un cambio de presión a temperatura constante, el tipo de proceso descrito en la sección 8.2. En dicha sección vimos que

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_1 &= 0 \text{ (gas ideal)} \\ &\approx \hat{V}\,\Delta P \text{ (sólido o líquido)} \end{aligned} \tag{8.3-9}$$

El segundo es un cambio de temperatura a presión constante, de modo que $\Delta\hat{H}_2$ está dado por la ecuación 8.3-8. Por último, como $\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2$ (¿por qué?), obtenemos

$$\boxed{\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\, dT} \quad \begin{array}{l} \text{Gas ideal: exacta} \\ \text{Gas no ideal: exacta sólo si } P \text{ es constante} \end{array} \tag{8.3-10a}$$

$$\boxed{\Delta\hat{H} = \hat{V}\,\Delta P + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\, dT} \quad \text{Sólido o líquido} \tag{8.3-10b}$$

Para todos los cambios de presión, excepto los muy grandes, y los cambios de temperatura pequeños, el primer término de la ecuación 8.3-10b casi siempre es insignificante en relación con el segundo término.

Para evaluar $\Delta\hat{H}$ para un gas no ideal bajo cambios de temperatura y presión, es mejor utilizar las entalpias tabuladas. Si no dispone de ellas, debe combinar una relación termodinámica para variaciones de $\hat{H}$ con P con la ecuación 8.3-8 para determinar el cambio de entalpia; Reid, Prausnitz y Poling dan estas relaciones (vea la nota de pie de página 4).

AUTOEVALUACIÓN

1. Por definición, ¿qué significan C_v y C_p?
2. Suponga que la fórmula

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\, dT$$

se emplea para calcular el cambio de entalpia específico para un cambio de temperatura *y presión* experimentado por (a) un gas ideal, (b) un gas muy alejado del comportamiento ideal, y (c) un líquido. ¿Para cuál de ellos es exacta esta fórmula y para cuál es probable que produzca un error significativo?

3. Si C_p para un gas ideal es 0.5 cal/(g·°C) (es decir, una constante), ¿qué cambio de entalpia en calorías corresponde a un cambio de 10°C a 30°C experimentado por cinco gramos del gas?

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Su tarea en este caso será estimar la capacidad calorífica de un líquido desconocido. Dispone de una balanza de laboratorio, un recipiente muy bien aislado, un termómetro sensible que puede medir temperaturas de líquidos y un termopar que puede medir temperaturas de sólidos. El recipiente es un muy mal conductor, de modo que casi todo el calor que se transfiere al contenido o por él se emplea de manera exclusiva para modificar la temperatura de dicho contenido. Si necesita cualquier otra cosa (que sea razonable), puede usarla. Diseñe todos los métodos que se le ocurran para estimar C_v, suponiendo que es independiente de la temperatura. [*Ejemplo:* Mezclar en el matraz aislado una masa conocida, m_1, de su líquido a temperatura T_1, y una masa conocida, m_2, de agua caliente a temperatura T_2, y medir la temperatura final T_f. Como es posible calcular el calor perdido por el agua, $Q = m_2 C_{vw}(T_2 - T_f)$ y como sabe que Q también debe ser igual al calor que gana el otro líquido, $m_1 C_v (T_f - T_1)$, puede despejar C_v.]

8.3b Fórmulas de capacidad calorífica

Las capacidades caloríficas C_v y C_p son propiedades físicas de los materiales y están tabuladas en referencias estándar, como el *Manual de Perry*.[5] Pueden expresarse en cualquier tipo de unidades de energía, por cantidad unitaria, por unidad de intervalo de temperatura —por ejemplo, J/(mol·K) o Btu/(lb$_m$·°F)—. También se emplea el término **calor específico** para referirse a esta propiedad física.

Las capacidades caloríficas son funciones de la temperatura y con frecuencia se expresan en forma de polinomio ($C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$). La tabla B.2 del Apéndice B da los valores de los coeficientes a, b, c y d para diversas especies a 1 atm, y las pp. 2-161 a 2-186 del *Manual de Perry* contienen listas de sustancias adicionales.

Cuando lea los coeficientes de una fórmula de capacidad calorífica de la tabla B.2, no confunda sus órdenes de magnitud: si lee un valor de 72.4 en la columna marcada $b \cdot 10^5$, entonces el valor de b debe ser cinco órdenes de magnitud *menor* que 72.4, o $b = 72.4 \times 10^{-5}$.

Existen relaciones simples entre C_p y C_v en dos casos:

$$\textit{Líquidos y sólidos: } C_p \approx C_v \tag{8.3-11}$$

$$\textit{Gases ideales: } C_p = C_v + R \tag{8.3-12}$$

donde R es la constante de los gases. (Intente probar la segunda relación.) La relación entre C_p y C_v para gases no ideales es compleja y no se discutirá en este libro.

EJEMPLO 8.3-2 ***Enfriamiento de un gas ideal***

Suponiendo comportamiento ideal del gas, calcule el calor que debe transferirse en cada uno de los siguientes casos.

1. Una corriente de nitrógeno que fluye a velocidad de 100 mol/min se calienta de 20°C a 100°C.
2. El nitrógeno contenido en un matraz de 5 litros a presión inicial de 3 bar se enfría de 90°C a 30°C.

SOLUCIÓN Despreciando los cambios de energía cinética, la ecuación de balance de energía para el sistema abierto del inciso 1 es $Q = \Delta H$, y la del sistema cerrado del inciso 2 es $Q = \Delta U$. (Compruébelo.) Por tanto, el problema consiste en evaluar ΔH y ΔU para los dos procesos específicos.

1. La tabla B.2 del Apéndice B da la capacidad calorífica del N_2 a presión constante de 1 atm:

$$C_p[\text{kJ/(mol·°C)}] = 0.02900 + 0.2199 \times 10^{-5}T + 0.5723 \times 10^{-8}T^2 - 2.871 \times 10^{-12}T^3$$

[5] R. H. Perry y D. W. Green, eds. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

donde T se da en °C. Como se está suponiendo comportamiento de gas ideal, el cambio de entalpia para el gas es independiente de cualquier cambio de presión que pueda ocurrir, y entonces, por la ecuación 8.3-10a,

$$\Delta\hat{H} = \int_{20°C}^{100°C} C_p(T)\,dT$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta\hat{H}(\text{kJ/mol}) = 0.02900T\Big]_{20°C}^{100°C} + 0.2199\times10^{-5}\frac{T^2}{2}\Big]_{20°C}^{100°C} + 0.5723\times10^{-8}\frac{T^3}{3}\Big]_{20°C}^{100°C}$$

$$-2.871\times10^{-12}\frac{T^4}{4}\Big]_{20°C}^{100°C}$$

$$= (2.320 + 0.0106 + 1.9\times10^{-3} - 7\times10^{-5})\text{ kJ/mol} = 2.332\text{ kJ/mol}$$

Por último,

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n}\,\Delta\hat{H}$$

$$= \frac{100\text{ mol}}{\text{min}}\left|\frac{2.332\text{ kJ}}{\text{mol}}\right. = \boxed{233\text{ kJ/min}}$$

2. Para evaluar ΔU, es necesario conocer el número de moles n, el cual puede calcularse empleando la ecuación de estado de los gases ideales y $\Delta\hat{U}$. Para determinar esta última cantidad se necesita la capacidad calorífica a volumen constante, misma que, según la ecuación 8.3-12 es

$$C_v = C_p - R$$

$$\Downarrow \quad C_p \text{ dado antes}, \quad R = [8.314\text{ J/(mol·K)}](1\text{ K/1°C})(1\text{ kJ/}10^3\text{ J})$$

$$C_v[\text{kJ/(mol·°C)}] = 0.02069 + 0.2199\times10^{-5}T + 0.5723\times10^{-8}T^2 - 2.871\times10^{-12}T^3$$

Calcule $\Delta\hat{U}$

$$\Delta\hat{U} = \int_{90°C}^{30°C} C_v(T)\,dT$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta\hat{U} = 0.02069T\Big]_{90°C}^{30°C} + 0.2199\times10^{-5}\frac{T^2}{2}\Big]_{90°C}^{30°C} + 0.5723\times10^{-8}\frac{T^3}{3}\Big]_{90°C}^{30°C} - 2.871\times10^{-12}\frac{T^4}{4}\Big]_{90°C}^{30°C}$$

$$= (-1.241 - 7.92\times10^{-3} - 1.34\times10^{-3} + 5\times10^{-5})\text{ kJ/mol} = -1.250\text{ kJ/mol}$$

Calcule n

En las condiciones iniciales (el único punto en el que se conoce P, V y T)

$$n = PV/RT$$

$$= \frac{(3.00\text{ bar})(5.00\text{ L})}{[0.08314\text{ L}\cdot\text{bar/(mol}\cdot\text{K)}](363\text{ K})} = 0.497\text{ mol}$$

Calcule Q

$$Q = \Delta U = n\,\Delta\hat{U}$$

$$= (0.497\text{ mol})(-1.250\text{ kJ/mol}) = \boxed{-0.621\text{ kJ}}$$

Cuando es necesario calcular entalpias con frecuencia para una especie, se recomienda elaborar una tabla de $\hat{H}(T)$ para ésta (como se hizo para el agua en las tablas de vapor), y evitar así tener que integrar la fórmula para $C_p(T)$ una y otra vez. Las tablas B.8 y B.9 del Apéndice B mencionan las entalpias específicas de las especies implicadas en reacciones de combustión —aire, O_2, N_2, H_2 (un combustible), CO,

CO_2 y $H_2O(v)$—. Los valores en estas tablas se generaron integrando $C_p(T)$ desde el estado de referencia especificado (25°C para la tabla B.8, 77°F para la tabla B.9) a las temperaturas que aparecen en la lista. El siguiente ejemplo ilustra el uso de estas tablas.

EJEMPLO 8.3-3 ***Evaluación de $\Delta\dot{H}$ empleando capacidades caloríficas y entalpias tabuladas***

Quince kmol/min de aire se enfrían de 430°C a 100°C. Calcule la velocidad requerida de eliminación del calor usando (1) las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2 y (2) las entalpias específicas de la tabla B.8.

SOLUCIÓN

$$\text{aire (g, 430°C)} \rightarrow \text{aire (g, 100°C)}$$

Eliminando $\Delta\dot{E}_k$, $\Delta\dot{E}_p$ y $\dot{W}_s$, el balance de energía es

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n}_{\text{aire}}\hat{H}_{\text{aire,salida}} - \dot{n}_{\text{aire}}\hat{H}_{\text{aire,entrada}} = \dot{n}_{\text{aire}}\,\Delta\hat{H}$$

Suponga comportamiento de gas ideal, de modo que los cambios de presión (si los hay) no afecten a $\Delta\hat{H}$.

1. ***El método difícil.*** Integre la fórmula de capacidad calorífica en la tabla B.2.

$$\Delta\hat{H}\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = \int_{430°\text{C}}^{100°\text{C}} C_p(T)\,dT$$

$$= \int_{430°\text{C}}^{100°\text{C}} \left[0.02894 + 0.4147\times10^{-5}T + 0.3191\times10^{-8}T^2 - 1.965\times10^{-12}T^3\right]dT$$

$$= \left[0.02894(100-430) + \frac{0.4147\times10^{-5}}{2}(100^2-430^2) + \frac{0.3191\times10^{-8}}{3}(100^3-430^3) - \frac{1.965\times10^{-12}}{4}(100^4-430^4)\right]\text{kJ/mol}$$

$$= (-9.5502 - 0.3627 - 0.0835 + 0.0167)\ \text{kJ/mol} = -9.98\ \text{kJ/mol}$$

2. ***El método sencillo.*** Utilice las entalpias de la tabla B.8.

$\hat{H}$ para aire a 100°C puede leerse en forma directa de la tabla B.9 y $\hat{H}$ a 430°C puede estimarse mediante interpolación lineal de los valores a 400°C (11.24 kJ/mol) y 500°C (14.37 kJ/mol).

$$\hat{H}(100°\text{C}) = 2.19\ \text{kJ/mol}$$
$$\hat{H}(430°\text{C}) = [11.24 + 0.30(14.37 - 11.24)]\ \text{kJ/mol} = 12.17\ \text{kJ/mol}$$
$$\Downarrow$$
$$\Delta\hat{H} = (2.19 - 12.17)\ \text{k/Jmol} = -9.98\ \text{kJ/mol}$$

De cualquier manera, se determina $\Delta\hat{H}$,

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n}\,\Delta\hat{H} = \frac{15.0\ \text{kmol}}{\text{min}}\left|\frac{10^3\ \text{mol}}{1\ \text{kmol}}\right|\frac{-9.98\ \text{kJ}}{\text{mol}}\left|\frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}}\right|\frac{1\ \text{kW}}{1\ \text{kJ/s}} = \boxed{-2500\ \text{kW}}$$

Recordatorio: las entalpias que aparecen en las tablas B.8 y B.9 (y, por tanto, las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2) se aplican de manera estricta al calentamiento y al enfriamiento a presión constante de 1 atm. Las entalpias y capacidades caloríficas tabuladas también pueden emplearse para calentamiento y enfriamiento no isobárico de gases ideales o casi ideales; sin embargo, a presiones lo bastante altas (o temperaturas suficientemente bajas), para que los gases se alejen mucho del comportamiento ideal, deben usarse tablas de entalpia o fórmulas de capacidad calorífica más exactas.

AUTOEVALUACIÓN

1. La capacidad calorífica de una especie es 28.5 J/(mol·K). Recordando que la unidad de temperatura en el denominador se refiere a un *intervalo* de temperatura, ¿cuál es la capacidad calorífica de esa especie en J/(mol·°C)?

2. La constante de los gases, R, es aproximadamente igual a 2 cal/(mol·K). Si C_p para un vapor es 7 cal/(mol·°C), estime C_v para éste. Si C_p para un líquido es 7 cal/(mol·°C), estime C_v para el mismo.
3. Emplee la tabla B.8 o B.9 para calcular las siguientes cantidades:

   (a) La entalpia específica (kJ/mol) del N_2 a 1000°C en relación con N_2 a 300°C.
   (b) $\Delta \hat{H}$(kJ/mol) para el proceso CO_2(g, 800°C, 1 atm) → CO_2(g, 300°C, 1 atm).
   (c) $\Delta \dot{H}$(Btu/h) para 100 lb-mol de O_2/h que se enfrían de 500°F y 1.5 atm a 200°F y 0.75 atm.

8.3c Estimación de las capacidades caloríficas

Las expresiones polinómicas para C_p de la tabla B.2 se basan en datos experimentales para los compuestos mencionados y constituyen una base para el cálculo exacto de los cambios de entalpia. A continuación se dan varios métodos aproximados para estimar las capacidades caloríficas en ausencia de fórmulas tabuladas.

La **regla de Kopp** es un método empírico simple para estimar la capacidad calorífica de un sólido o un líquido a o cerca de 20°C. Según esta regla, C_p para un compuesto molecular es la suma de las contribuciones (dadas en la tabla B.10) de cada elemento en dicho compuesto. Por ejemplo, la capacidad calorífica del hidróxido de calcio sólido, $Ca(OH)_2$, se estimaría mediante la regla de Kopp como

$$(C_p)_{Ca(OH)_2} = (C_{pa})_{Ca} + 2(C_{pa})_O + 2(C_{pa})_H$$
$$= [26 + (2 \times 17) + (2 \times 9.6)] \text{ J/(mol·°C)} = 79 \text{ J/(mol·°C)}$$

[El verdadero valor es 89.5 J/(mol·°C).]

El capítulo 5 de Reid, Prausnitz y Poling (vea la nota de pie de página 4) incluye fórmulas más exactas para estimar la capacidad calorífica de diversos tipos de gases y líquidos, y Gold y Ogle[6] presentan varias correlaciones.

Suponga que desea calcular el cambio de entalpia asociado con un cambio de temperatura en una mezcla de sustancias. Las entalpias y las capacidades caloríficas de ciertas mezclas están tabuladas en referencias estándar. Si carece de tales datos, puede usar la siguiente aproximación:

Regla 1. *Para una mezcla de gases o líquidos, calcule el cambio total de entalpia como la suma de los cambios de ésta en los componentes puros de la mezcla.* De hecho, se desprecian los cambios de entalpia asociados con la mezcla de los componentes, lo cual es una excelente aproximación para mezclas de gases y mezclas de líquidos similares como pentano y hexano, pero es mala para líquidos diferentes, como el ácido nítrico y el agua. Las entalpias de mezclado para sistemas de este último tipo se discuten en detalle en la sección 8.5.

Regla 2. *Para soluciones muy diluidas de sólidos o gases en líquidos, desprecie el cambio de entalpia del soluto.* Esta aproximación es mejor, a medida que la solución es más diluida.

El cálculo de los cambios de entalpia para el calentamiento o enfriamiento de una mezcla de composición conocida, con frecuencia puede simplificarse estimando la capacidad calorífica de la mezcla del siguiente modo:

$$(C_p)_{\text{mezcla}}(T) = \sum_{\substack{\text{todos los}\\ \text{componentes}\\ \text{de la mezcla}}} y_i C_{pi}(T) \qquad \textbf{(8.3-13)}$$

donde

$(C_p)_{\text{mezcla}}$ = capacidad calorífica de la mezcla
y_i = masa o fracción molar del i-ésimo componente
C_{pi} = capacidad calorífica del i-ésimo componente

[6] P. I. Gold y G. J. Ogle, "Estimating Thermochemical Properties of Liquids, Part 7—Heat Capacity", *Chem. Eng.*, p. 130.

Si C_{pi} y $(C_p)_{mezcla}$ están expresadas en unidades molares, entonces y_i debe ser la fracción molar del i-ésimo componente, y si las capacidades caloríficas están expresadas en unidades de masa, entonces y_i debe ser la fracción másica del i-ésimo componente. Una vez que se conozca $(C_p)_{mezcla}$, se podrá calcular $\Delta\hat{H}$ para un cambio de temperatura de T_1 a T_2 como

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} (C_p)_{mezcla}(T)\, dT \quad \textbf{(8.3-14)}$$

La ecuación 8.3-14 es válida hasta el punto en que sea posible despreciar las entalpias de mezclado.

EJEMPLO 8.3-4 ***Capacidad calorífica de una mezcla***

Calcule el calor necesario para llevar 150 mol/h de una corriente que contiene 60% de C_2H_6 y 40% de C_3H_8 por volumen de 0°C a 400°C. Determine la capacidad calorífica para la mezcla como parte de la solución del problema.

SOLUCIÓN Se sustituyen las fórmulas polinomiales de capacidad calorífica para etano y propano dadas en la tabla B.2 en la ecuación 8.3-13 para dar

$$\begin{aligned}(C_p)_{mezcla}[\text{kJ/(mol·°C)}] &= 0.600(0.04937 + 13.92 \times 10^{-5}T - 5.816 \times 10^{-8}T^2 + 7.280 \times 10^{-12}T^3)\\ &\quad + 0.400(0.06803 + 22.59 \times 10^{-5}T - 13.11 \times 10^{-8}T^2 + 31.71 \times 10^{-12}T^3)\\ &= 0.05683 + 17.39 \times 10^{-5}T - 8.734 \times 10^{-8}T^2 + 17.05\times10^{-12}T^3\end{aligned}$$

$$\Delta\hat{H} = \int_{0°C}^{400°C} (C_p)_{mezcla}\, dT = 34.89 \text{ kJ/mol}$$

donde T está en °C. Si se desprecian los cambios de energía cinética y potencial y el trabajo de flecha, el balance de energía se transforma en

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n}\,\Delta\hat{H} = \frac{150 \text{ mol}}{\text{h}}\Bigg|\frac{34.89 \text{ kJ}}{\text{mol}} = \boxed{5230\ \frac{\text{kJ}}{\text{h}}}$$

Como siempre, supusimos que el comportamiento de los gases se acerca lo suficiente a la idealidad para que las fórmulas de C_p a 1 atm sean válidas.

AUTOEVALUACIÓN

1. Estime la capacidad calorífica del carbonato de calcio sólido ($CaCO_3$) utilizando la regla de Kopp y la tabla B.10.
2. Dos kilogramos de n-hexano líquido [C_p = 2.5 kJ/(kg·°C)] se mezclan con 1 kg de ciclohexano líquido [C_p = 1.8 kJ/(kg·°C)] y se calientan de 20°C a 30°C. Use la regla para mezclas líquidas (regla 1) dada en esta sección para demostrar que $\Delta H \approx 68$ kJ para este proceso. ¿Qué valor tiene $\Delta\hat{H}$(kJ/kg mezcla)?
3. Una solución acuosa al 0.100% por peso de cloruro de sodio se calienta de 25°C a 50°C. Utilice la regla para soluciones (regla 2) dada en la presente sección para estimar $\Delta\hat{H}$(cal/g) para este proceso. C_p para el agua es 1 cal/(g·°C).
4. La capacidad calorífica del agua líquida es 1 cal/(g·°C), y la del etanol es 0.54 cal/(g·°C). Estime la capacidad calorífica de una mezcla que contiene 50% de etanol y 50% de agua por masa.

8.3d Balances de energía en sistemas de una fase

Ahora nos encontramos en posición de llevar a cabo balances de energía para cualquier proceso que no incluya cambios de fase, pasos de mezclado en los cuales no sea posible despreciar los cambios de entalpia, o reacciones químicas.

Si un proceso sólo implica el calentamiento o enfriamiento de una especie de T_1 a T_2, el procedimiento es directo:

1. Evalúe $\Delta\hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v\, dT$ o $\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} = C_p\, dT$, y haga correcciones considerando los cambios de presión si es necesario.

2. Para un sistema cerrado a volumen constante, calcule $\Delta U = n\,\Delta\hat{U}$ (donde n es la cantidad de la especie que se calienta o enfría). Para un sistema cerrado a presión constante, calcule $\Delta H = n\,\Delta\hat{H}$. Para un sistema abierto, calcule $\Delta\dot{H} = \dot{n}\,\Delta\hat{H}$, donde $\dot{n}$ es la velocidad de flujo de la especie.
3. Sustituya ΔU, ΔH o $\Delta\dot{H}$ en la ecuación apropiada de balance de energía para determinar la transferencia de calor necesaria, Q, o la velocidad de transferencia de éste, $\dot{Q}$. (Vea el ejemplo 8.3-2.)

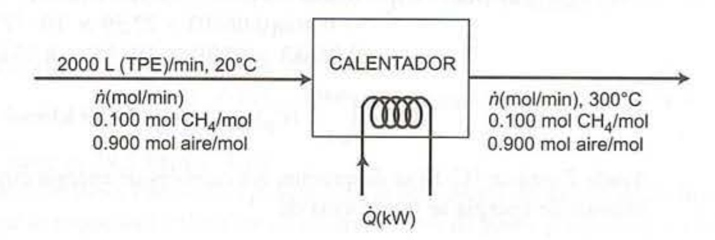
Si participan más de una especie, o si hay varias corrientes de entrada o salida en vez de una de cada una, debe seguirse el procedimiento de la sección 8.1: elija estados de referencia para cada especie, prepare y llene una tabla con las cantidades y energías internas específicas (sistema cerrado) o las velocidades de flujo de las especies y sus entalpias específicas (sistema abierto), y sustituya los valores calculados en la ecuación de balance de energía. El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento para un proceso de calentamiento continuo.

EJEMPLO 8.3-5 ***Balance de energía en un precalentador de gas***

Una corriente que contiene 10% de CH_4 y 90% de aire por volumen se va a calentar de 20°C a 300°C. Calcule la velocidad necesaria de entrada de calor en kilowatts si la velocidad de flujo del gas es 2.00 × 10^3 litros (TPE)/min.

SOLUCIÓN ***Base: velocidad de flujo dada***

Suponga comportamiento de gas ideal.



Recuerde que especificar la velocidad de flujo en litros (TPE)/min no implica que el gas de alimentación esté a temperatura y presión estándar, sino que sólo se trata de un método alterno para indicar la velocidad de flujo molar.

$$\dot{n} = \frac{2000\text{ L (TPE)}}{\text{min}}\left|\frac{1\text{ mol}}{22.4\text{ L (TPE)}}\right. = 89.3\text{ mol/min}$$

El balance de energía omitiendo los cambios de energía cinética y potencial y el trabajo de flecha, es $\dot{Q} = \Delta\dot{H}$. La tarea es evaluar $\Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$. Como cada especie sólo tiene una condición de entrada y una de salida en el proceso, bastan dos filas en la tabla de entalpia.

Referencias: CH_4(g, 20°C, 1 atm), aire (g, 25°C, 1 atm)

Sustancia	$\dot{n}_{\text{entrada}}$ (mol/min)	$\hat{H}_{\text{entrada}}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{\text{salida}}$ (mol/min)	$\hat{H}_{\text{salida}}$ (kJ/mol)
CH_4	8.93	0	8.93	$\hat{H}_1$
Aire	80.4	$\hat{H}_2$	80.4	$\hat{H}_3$

La condición de referencia para el metano se eligió de manera que $\hat{H}_{\text{entrada}}$ pudiera igualarse a cero y la del aire se escogió para que $\hat{H}_{\text{entrada}}$ y $\hat{H}_{\text{salida}}$ pudieran determinarse en forma directa de la tabla B.8.

El siguiente paso es evaluar todas las entalpias específicas desconocidas en la tabla. Por ejemplo, $\hat{H}_1$, es la entalpia específica del metano en la mezcla de gas de salida a 300°C, en relación con el metano puro a su temperatura de referencia de 20°C. En otras palabras, es el cambio de entalpia específico para el proceso

$$CH_4(\text{g, 20°C, 1 atm}) \rightarrow CH_4(\text{g, 300°C, } P \text{ en la mezcla de salida})$$

Se desprecia el efecto de la presión sobre la entalpia (es decir, se supone comportamiento de gas ideal) y siempre ignoramos los calores de mezclado de gases, de modo que el cambio de entalpia se calcula para el calentamiento de metano puro a 1 atm:

$$\hat{H}_1 = \int_{20°C}^{300°C} (C_p)_{CH_4}\, dT$$

$\Downarrow$ Sustituya C_p de la tabla B.2

$$= \int_{20°C}^{300°C} (0.03431 + 5.469 \times 10^{-5}T + 0.3661 \times 10^{-8}T^2 - 11.0 \times 10^{-12}T^3)\, dT$$

$$= 12.09 \text{ kJ/mol}$$

Las entalpias del aire en las condiciones de entrada y salida en relación con el aire en el estado de referencia ($\hat{H}_2$ y $\hat{H}_3$, respectivamente) se determinan mediante la tabla B.8 como

$$\hat{H}_2 = -0.15 \text{ kJ/mol}, \qquad \hat{H}_3 = 8.17 \text{ kJ/mol}$$

El balance de energía da, en este caso,

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$$

$$= (8.93 \text{ mol/min})(12.09 \text{ kJ/mol}) + [(80.4)(8.17) - (8.93)(0) - (80.4)(-0.15)] \text{ kJ/min}$$

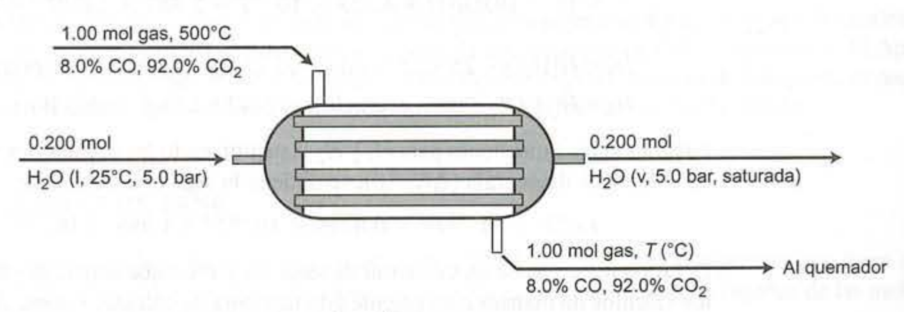
$\Downarrow$

$$\dot{Q} = \frac{776 \text{ kJ}}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} = \boxed{12.9 \text{ kW}}$$

En el último ejemplo se especificaron las temperaturas de todas las corrientes de entrada y salida, y la única incógnita en la ecuación de balance de energía fue la velocidad de transferencia de calor necesaria para alcanzar las condiciones especificadas. También encontrará problemas donde se conoce la entrada de calor, pero se desconoce la temperatura de una corriente de salida. En estos casos, debe evaluar las entalpias de los componentes de la corriente de salida en términos de la T desconocida, sustituir las expresiones resultantes en la ecuación de balance de energía y despejar T. El ejemplo 8.3-6 ilustra este procedimiento.

EJEMPLO 8.3-6 ***Balance de energía en una caldera de recuperación de calor residual***

Una corriente de gas que contiene 8.0 mol% de CO y 92.0 mol% de CO_2 a 500°C se alimenta a una **caldera de recuperación de calor residual** (una gran coraza metálica que contiene un banco de tubos de diámetro pequeño). El gas caliente fluye por la parte externa de los tubos. Se alimenta agua líquida a 25°C a la caldera a razón de 0.200 mol de agua de alimentación/mol de gas caliente, y fluye por el interior de los tubos. El calor se transfiere del gas caliente a través de las paredes de los tubos hacia el agua, haciendo que el gas se enfríe y el agua se caliente hasta su punto de ebullición, y se evapore para formar vapor saturado a 5.0 bar. El vapor puede emplearse para calentamiento o para generar electricidad en la planta, o bien alimentarse a otra unidad de proceso. El gas que sale de la caldera se quema y se descarga a la atmósfera. La caldera funciona de manera adiabática: todo el calor que se transfiere desde el gas pasa al agua, y no hay fugas a través de la pared externa de la caldera. A continuación se muestra el diagrama de flujo asumiendo una base de alimentación de 1.00 mol de gas.



¿A qué temperatura se encuentra el gas de salida?

SOLUCIÓN Como este problema no requiere balances de materia, podemos proceder en forma directa y hacer el balance de energía, que en esta unidad adiabática se reduce a

$$\Delta H = \sum_{\text{salida}} n_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} n_i \hat{H}_i = 0$$

No escribimos $\Delta \dot{H}$ y $\dot{n}_i$, ya que se asumió como base de cálculo una cantidad (1 mol de gas de alimentación) y no una velocidad de flujo.

(*Ejercicio:* ¿Qué suposiciones se hicieron al escribir el balance de energía?)

Referencias: CO(g, 500°C, 1 atm), CO_2(g, 500°C, 1 atm), H_2O(l, punto triple)

Sustancia	n_{entrada}	$\hat{H}_{\text{entrada}}$	n_{salida}	$\hat{H}_{\text{salida}}$
CO	0.080 mol	0 kJ/mol	0.080 mol	$\hat{H}_1$ (kJ/mol)
CO_2	0.920 mol	0 kJ/mol	0.920 mol	$\hat{H}_2$ (kJ/mol)
H_2O	0.00360 kg	$\hat{H}_3$ (kJ/kg)	0.00360 kg	$\hat{H}_4$ (kJ/kg)

La estrategia de solución será calcular $\hat{H}_1(T)$ y $\hat{H}_2(T)$ integrando las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2 desde la temperatura de referencia (500°C) hasta la T desconocida en la salida del gas, consultar $\hat{H}_3$ y $\hat{H}_4$ en las tablas de vapor, sustituir de $\hat{H}_1$ a $\hat{H}_4$ en el balance de energía y despejar T de la ecuación resultante empleando una hoja de cálculo.

Considere los siguientes puntos en la tabla de entalpia.

- La temperatura de entrada del gas y 1 atm se eligen como estados de referencia para CO y CO_2. Se supone comportamiento de gas ideal, de modo que las desviaciones de la presión con respecto a 1 atm no tienen efecto sobre las entalpias y, en consecuencia, se establecen las entalpias de entrada de las especies gaseosas en cero.
- Las entalpias del agua de alimentación y del vapor producido se buscan en las tablas de vapor. Considerando esto, se elige el estado de referencia para las tablas de vapor (agua líquida en el punto triple) como referencia para el agua y, sabiendo que las entalpias de las tablas de vapor se encuentran en kJ/kg, se incluye la cantidad de agua en kg (m = 0.200 mol H_2O × 0.0180 kg/mol = 0.00360 kg).
- Se integran las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2 para CO y CO_2; las entalpias para esas especies aparecen en la tabla B.8, pues se desconoce a qué temperatura es necesario consultarlas.

Las entalpias específicas son

$$\hat{H}_1 = \int_{500°C}^{T} (C_p)_{CO}\, dT$$
$$= \int_{500°C}^{T} (0.02895 + 0.4110 \times 10^{-5}T + 0.3548 \times 10^{-8}T^2 - 2.220 \times 10^{-12}T^3)\, dT$$
$$\hat{H}_2 = \int_{500°C}^{T} (C_p)_{CO_2}\, dT$$
$$= \int_{500°C}^{T} (0.03611 + 4.223 \times 10^{-5}T - 2.887 \times 10^{-8}T^2 + 7.464 \times 10^{-12}T^3)\, dT$$

$\hat{H}_3 = \hat{H}[H_2O(l, 25°C, 5 \text{ bar})] \approx 105$ kJ/kg (tabla B.5: desprecie el efecto de la presión sobre $\hat{H}$)

$\hat{H}_4 = \hat{H}[H_2O(v, 5 \text{ bar, saturado})] = 2747.5$ kJ/kg (tabla B.6)

Integrando las expresiones para $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ y sustituyendo las ecuaciones resultantes y los valores de $\hat{H}_3$ y $\hat{H}_4$ en el balance de energía ($\Delta H = 0$), se obtiene la siguiente ecuación:

$$1.672 \times 10^{-12}T^4 - 0.8759 \times 10^{-8}T^3 + 1.959 \times 10^{-5}T^2 + 0.03554T - 12.16 = 0$$

El problema consiste en encontrar el valor de T (°C) que satisfaga esta ecuación. Es posible realizar estos cálculos de manera conveniente con una hoja de cálculo. Estimemos primero la solución despreciando todos los términos de T de segundo o mayor orden:

$$0.03554T - 12.16 = 0 \Longrightarrow T \approx 342°C$$

Emplearemos esta estimación como primer intento en la solución de la hoja de cálculo. En una celda (Celda A1 en esta ilustración) se inserta el valor inicial para T (342°C), y en la siguiente (Celda B1) se escribe la fórmula para el polinomio de cuarto orden del lado izquierdo de la ecuación a resolver:

Celda A1:342
Celda B1: = 1.672e − 12 * A1^4 − 0.8759e − 8 * A1^3 + 1.959e − 5 * A1^2 + 0.3554 * A1 − 12.16

(En algunos programas de hoja de cálculo, la función exponencial sería ** en vez de ^.) Entonces, las dos celdas de la hoja de cálculo presentarían los siguientes valores:

	A	B
1	342	1.9585

Nuestro objetivo es encontrar el valor de la Celda A1 que lleve el valor de la celda B1 a cero. La búsqueda se puede llevar a cabo a mano por el método de prueba y error, pero si el programa de hoja de cálculo cuenta con la herramienta *goalseek* (la mayoría de los programas la tienen), puede seleccionarse y emplearse para realizar la búsqueda de manera automática (igualando la Celda B1 a 0 y haciendo variar la Celda A1). De cualquier forma, al final de la búsqueda las celdas deben presentar valores cercanos a los que se muestran abajo:

	A	B
1	299.0654	3.791E − 06

Por tanto, la solución es $\boxed{T = 299°C}$. El calor transferido de una cantidad específica de gas que se enfría de 500°C a 299°C, se usa para transformar la cantidad indicada del agua de alimentación en vapor.

8.3e Integración numérica de capacidades caloríficas tabuladas

Ahora conoce dos métodos para evaluar una expresión del tipo

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\, dT$$

Si se dispone de una relación funcional para $C_p(T)$, como uno de los polinomios de la tabla B.2, la integración se puede efectuar en forma analítica, y si se dispone de entalpias específicas tabuladas para la sustancia que se calienta o enfría, una simple resta reemplaza a la integración.

Sin embargo, suponga que la única información que tiene sobre C_p es su valor a una serie de temperaturas que abarcan el rango de T_1 a T_2. El problema es cómo estimar el valor de la integral a partir de estos datos.

Un método sería, por supuesto, graficar C_p contra T, dibujar una curva por inspección visual a través de los puntos para los cuales se conoce C_p, y estimar la integral de manera gráfica como el área bajo la curva de T_1 a T_2. No obstante, este procedimiento es tedioso, incluso si se tiene acceso a un *planímetro*, dispositivo que puede calcular el área bajo la curva trazada.

Una mejor solución consiste en usar una de las diversas **fórmulas de cuadratura** existentes —expresiones algebraicas que proporcionan estimaciones de las integrales de datos tabulados—. El Apéndice A.3 presenta e ilustra varias de estas fórmulas; el uso de una de ellas, la **regla de Simpson**, es necesario para integrar los datos de capacidad calorífica en varios problemas al final del capítulo.

8.4 OPERACIONES CON CAMBIO DE FASE

Considere agua líquida y vapor de agua, cada uno a 100°C y 1 atm. ¿Qué esperaría que fuera mayor, $\hat{U}_{\text{líquido}}$ o $\hat{U}_{\text{vapor}}$? (Recuerde que $\hat{U}$ se relaciona, entre otras cosas, con la energía cinética de las moléculas individuales en la condición especificada.)

La respuesta correcta es $\hat{U}_{vapor}$. Una manera de pensar en ello es que las moléculas de un vapor, que pueden moverse con relativa libertad, tienen mucho más energía que las moléculas de un líquido, empacadas con mucha mayor densidad a las mismas T y P. Piense, además, que las moléculas de líquido están más cerca unas de otras debido a las fuerzas de atracción intermoleculares. La energía necesaria para vencer estas fuerzas cuando el líquido se vaporiza se refleja en la mayor energía interna de las moléculas de vapor.

Al examinar la tabla B.5 se observa lo dramática que puede ser la diferencia entre $\hat{U}_{líquido}$ y $\hat{U}_{vapor}$. Para el agua a 100°C y 1 atm, $\hat{U}_\ell = 419$ kJ/kg y $\hat{U}_v = 2507$ kJ/kg. La diferencia de entalpia específica ($= \hat{U} + P\hat{V}$) es aún mayor, debido a que el vapor tiene un volumen específico mucho mayor: a las mismas temperatura y presión, $\hat{H}_\ell = 419.1$ kJ/kg y $\hat{H}_v = 2676$ kJ/kg.

Los cambios de fase, como fusión y evaporación, por lo general van acompañados de grandes cambios de energía interna y entalpia, como en el ejemplo que se acaba de ver. En consecuencia, los requerimientos de transferencia de calor en las operaciones con cambio de fase tienden a ser considerables, ya que $Q \approx \Delta U$ (sistema cerrado de volumen constante) o $\dot{Q} \approx \Delta \dot{H}$ (sistema abierto). Los siguientes párrafos describen procedimientos para escribir y resolver balances de energía para operaciones de este tipo. La discusión se limitará a los cambios de fase entre líquido y vapor (evaporación, condensación) y sólido y líquido (fusión, congelación); sin embargo, estos métodos pueden extenderse en forma directa a otros cambios de fase, como la sublimación (transformación de sólido en vapor) y la conversión de una fase sólida a otra.

8.4a Calores latentes

El cambio específico de entalpia asociado con la transición de una sustancia de una fase a otra a temperatura y presión constantes se denomina **calor latente** del cambio de fase (a diferencia del *calor sensible*, el cual se asocia con los cambios de temperatura para un sistema de una fase). Por ejemplo, el cambio específico de entalpia $\Delta\hat{H}$ para la transición de agua líquida a vapor a 100°C y 1 atm, que es igual a 40.6 kJ/mol es, por definición, el **calor latente de vaporización** (o simplemente **calor de vaporización**) del agua a estas temperatura y presión.

Como la condensación es el inverso de la vaporización y la entalpia es una propiedad de estado, el calor de condensación debe ser el negativo del calor de vaporización. Por tanto, el calor de condensación del agua a 100°C y 1 atm debe ser −40.6 kJ/mol. De manera similar, el calor de solidificación es el negativo del calor de fusión a las mismas temperatura y presión.

Los calores latentes para los dos cambios de fase más comunes se definen como sigue:

1. ***Calor de fusión.*** $\Delta\hat{H}_m(T, P)$ es la diferencia de entalpia específica entre las formas sólida y líquida de una especie a T y P.[7]
2. ***El calor de vaporización.*** $\Delta\hat{H}_v(T, P)$ es la diferencia de entalpia específica entre las formas líquida y de vapor de una especie a T y P.

Los valores tabulados de estos dos calores latentes, como los de la tabla B.1 y las pp. 2-151 a 2-160 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 5), por lo general se aplican a una sustancia en su punto normal de fusión o de ebullición —es decir, a presión de 1 atm—. Estas cantidades se denominan *calores estándar* de fusión y vaporización.

El calor latente de un cambio de fase puede variar en forma notable con la temperatura a la cual ocurre el cambio, pero rara vez varía con la presión en el punto de transición. Por ejemplo, el calor de vaporización del agua a 25°C es 2442.5 J/g a $P = 23.78$ mm Hg y 2442.3 J/g a $P = 760$ mm Hg.[8] *Cuando use un calor latente tabulado, debe asegurarse, en consecuencia, de que el cambio de fase en cuestión tenga lugar a la temperatura para la cual se reporta el valor tabulado, pero puede ignorar las variaciones de presión moderadas.*

[7]Lo llamamos $\Delta\hat{H}_m$ en vez de $\Delta\hat{H}_f$ porque este último símbolo se emplea para el *calor de formación*, cantidad definida en el capítulo 9.

[8]En un sistema que contiene únicamente agua pura a 25°C, la evaporación sólo puede ocurrir a $P = p_w^*(25°C) = 23.78$ mm Hg, pero si el sistema contiene varias especies, la evaporación puede ocurrir en un rango de presiones.

EJEMPLO 8.4-1 ***Calor de vaporización***

¿A qué velocidad en kilowatts debe transferirse calor a una corriente líquida de metanol a su punto de ebullición normal para generar 1500 g/min de vapor de metanol saturado?

SOLUCIÓN De la tabla B.1, $\Delta \hat{H}_v = 35.3$ kJ/mol a $T_{peb} = 64.7°C$. El balance de energía despreciando los cambios de energía cinética y potencial es

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} = \dot{n}\,\Delta \hat{H}_v$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{Q} = \frac{1500 \text{ g } CH_3OH}{\text{min}} \left| \frac{1 \text{ mol}}{32.0 \text{ g } CH_3OH} \right| \frac{35.3 \text{ kJ}}{\text{mol}} \left| \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right| \frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} = \boxed{27.6 \text{ kW}}$$

Los cambios de fase a menudo ocurren a temperaturas distintas de aquella para la cual se tabuló el calor latente. En estos casos, debe elegir una trayectoria de proceso hipotética que permita usar los datos disponibles.

Suponga, por ejemplo, que se vaporizará una sustancia isotérmicamente a 130°C, pero el único valor disponible es el calor de vaporización a 80°C. Por consiguiente, debe elegir una trayectoria de proceso del líquido a 130°C hasta el vapor a la misma temperatura que incluya un paso de vaporización isotérmica a 80°C: de manera específica, enfriar el líquido de 130°C a 80°C, vaporizarlo a 80°C y, después, calentar el vapor de nuevo a 130°C. Sumando los cambios en la entalpia de cada uno de estos pasos se obtiene el cambio de entalpia para el proceso. (Por definición, el valor calculado es el calor latente de vaporización a 130°C.)

EJEMPLO 8.4-2 ***Vaporización y calentamiento***

Cien g-mol por hora de *n*-hexano líquido a 25°C y 7 bar se vaporizan y calientan a 300°C a presión constante. Despreciando el efecto de la presión sobre la entalpia, estime la velocidad a la cual debe suministrarse calor.

SOLUCIÓN El balance de energía da

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H} \quad (\dot{W}_s = \Delta \dot{E}_p = 0,\ \Delta \dot{E}_k \approx 0)$$

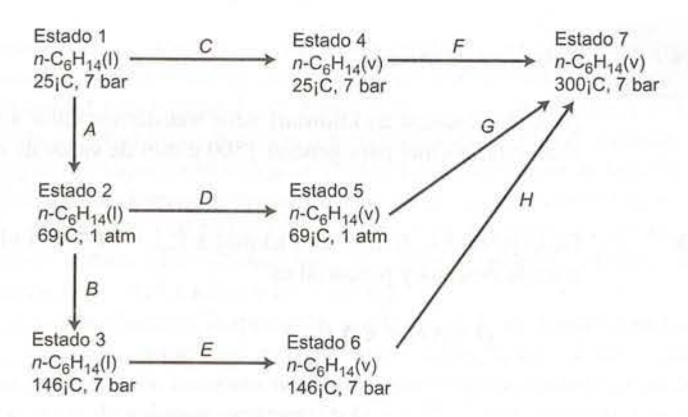
Por tanto, la evaluación de $\Delta \dot{H}$ dará el valor deseado de $\dot{Q}$.

La figura 6.1-4 muestra que la temperatura a la cual la presión de vapor del *n*-hexano es 7 bar (104 psia) es cercana a 295°F (146°C) y, por consiguiente, ésta es la temperatura a la cual ocurre en realidad la vaporización. Sin embargo, la tabla B.1 señala un valor de $\Delta \hat{H}_v$ en el punto de ebullición normal del *n*-hexano,

$$\Delta \hat{H}_v = 28.85 \text{ kJ/mol a } 69°C$$

Por tanto, es necesario encontrar una trayectoria que lleve al hexano de líquido a vapor a 69°C, en vez de a la temperatura real de vaporización de 146°C.

Como señalamos antes, el cambio de entalpia asociado con un proceso puede determinarse mediante cualquier trayectoria conveniente siempre y cuando los puntos final e inicial de la trayectoria elegida correspondan a los del proceso. El diagrama que aparece en la siguiente página ilustra varias trayectorias posibles del hexano líquido a 25°C al vapor de hexano a 300°C.



Si conociéramos $\Delta\hat{H}_v$ a 146°C, seguiríamos la trayectoria *ABEH* (la verdadera del proceso) para evaluar $\Delta\hat{H}$ total para el proceso, o si conociéramos $\Delta\hat{H}_v$ a 25°C, seguiríamos la trayectoria *CF*, la cual sólo requeriría dos cálculos. Como tenemos $\Delta\hat{H}_v$ a 69°C, debemos seguir la trayectoria *ADG*, que incluye la vaporización a esa temperatura.

$$n\text{-}C_6H_{14}(1, 25°C, 7\text{ bar}) \xrightarrow{\Delta\hat{H}_A} n\text{-}C_6H_{14}(1, 69°C, 1\text{ atm})$$

$$\Big\downarrow \Delta\hat{H}_D$$

$$n\text{-}C_6H_{14}(v, 69°C, 1\text{ atm}) \xrightarrow{\Delta\hat{H}_G} n\text{-}C_6H_{14}(v, 300°C, 7\text{ bar})$$

$$\Delta\hat{H}_A = \hat{V}\,\Delta P + \int_{25°C}^{69°C} (C_p)_{C_6H_{14(l)}}\,dT \quad \text{(por la ecuación 8.3-10b)}$$

$$\Big\Downarrow \begin{array}{l}\text{Tabla B.1} \Longrightarrow \text{SG} = 0.659 \Longrightarrow \rho = 0.659\text{ kg/L} \\ \text{Tabla B.2} \Longrightarrow C_p = 0.2163\text{ kJ/ (mol·°C)} \\ 1\text{ atm} = 1.013\text{ bar}\end{array}$$

$$\Delta\hat{H}_A = \frac{1\text{ L}}{0.659\text{ kg}}\left|\frac{(1.013-7.0)\text{ bar}}{}\right|\frac{86.17\text{ kg}}{1000\text{ mol}}\left|\frac{0.008314\text{ kJ/(mol·K)}}{0.08314\text{ L·bar/(mol·K)}}\right.$$

$$+\frac{0.2163\text{ kJ}}{\text{mol·°C}}\left|\frac{(69-25)\text{ °C}}{}\right. = (-0.0782 + 9.517)\text{ kJ/mol} = 9.44\text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\hat{H}_D = (\Delta\hat{H}_v)_{C_6H_{14}}(69°C, 1\text{ atm}) = 28.85\text{ kJ/kg}$$

$$\Delta\hat{H}_G = \int_{69°C}^{300°C} (C_p)_{C_6H_{14(v)}}\,dT \quad \text{(por la ecuación 8.3-10a)}$$

$$\Big\Downarrow\; C_p[\text{kJ/(mol·°C)}] = 0.13744 + 40.85\times10^{-5}T - 23.92\times10^{-8}T^2 + 57.66\times10^{-12}T^3$$

$$\Delta\hat{H}_G = 47.1\text{ kJ/mol}$$

Para todo el proceso

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n}(\text{mol/h})\,\Delta\hat{H}(\text{kJ/mol})$$

$$\Big\Downarrow\; \Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_A + \Delta\hat{H}_D + \Delta\hat{H}_G = 85.5\text{ kJ/mol}$$

$$\dot{Q} = \frac{100\text{ mol}}{\text{h}}\left|\frac{85.5\text{ kJ}}{\text{mol}}\right|\frac{1\text{ h}}{3600\text{ s}}\left|\frac{1\text{ kW}}{1\text{ kJ/s}}\right. = \boxed{2.38\text{ kW}}$$

Observe que el término de cambio de presión en el primer paso ($\hat{V}\,\Delta P = -0.0782$ kJ/mol) da cuenta de menos de 0.1% del cambio de entalpia del proceso completo. En general, despreciaremos los efectos de los cambios de presión sobre $\Delta\hat{H}$ a menos que ΔP sea del orden de 50 atm o más.

Cuando se lleva a cabo un cambio de fase en un sistema cerrado, es necesario evaluar $\Delta\hat{U} = \Delta\hat{H} - \Delta(P\hat{V})$ para el cambio de fase y sustituirlo en la ecuación de balance de energía. Para cambios de fases

como la fusión, que incluye sólo líquidos y sólidos, los cambios de $P\hat{V}$ por lo general son insignificantes en comparación con los cambios de $\hat{H}$, de modo que

$$\Delta\hat{U}_m \approx \Delta\hat{H}_m \tag{8.4-1}$$

En cuanto a la vaporización, $P\hat{V}$ para el vapor (que es igual a RT si se puede asumir comportamiento ideal del gas) casi siempre es varias órdenes de magnitud mayor que $P\hat{V}$ para el líquido, de modo que $\Delta(PV) \approx RT$ y

$$\Delta\hat{U}_v \approx \Delta\hat{H}_v - RT \tag{8.4-2}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. Si le dan un valor de calor de vaporización de 100°C y 1 atm, ¿confiaría en usarlo para estimar el cambio de entalpia para una vaporización a 100°C y 2 atm? ¿Y a 200°C y 1 atm?
2. Las entalpias de un líquido puro y su vapor a 75°C y 1 atm son 100 J/mol y 1000 J/mol, en forma respectiva, ambas medidas en relación con el líquido a 0°C.
   (a) ¿Cuál es la entalpia de líquido a 0°C?
   (b) ¿Cuál es el calor de vaporización a 75°C?
   (c) Suponga que cuenta con datos de la capacidad calorífica del líquido y su vapor. ¿Qué trayectoria seguiría para calcular el cambio de entalpia asociado con 100 mol del vapor a 400°C que se enfrían y condensan para formar un líquido a 25°C?
3. El calor de fusión del cloruro de cinc a 556 K es $\Delta\hat{H}_m = 5500$ cal/mol, y el calor de vaporización de esta sustancia a 1000 K es $\Delta\hat{H}_v = 28{,}710$ cal/mol. Estime $\Delta\hat{U}_m(556\text{ K})$ y $\Delta\hat{U}_v(1000\text{ K})$ para el $ZnCl_2$. [Digamos $R = 2$ cal/(mol·K).]

8.4b Estimación y correlación de calores latentes

Reid, Prausnitz y Poling (vea la nota de pie de página 4) revisan algunos procedimientos para estimar los calores latentes de vaporización, fusión y sublimación. A continuación se resumen varios de los métodos que da esta referencia.

Una fórmula sencilla para estimar el calor estándar de vaporización ($\Delta\hat{H}_v$ en el punto normal de ebullición) es la **regla de Trouton**:

$$\Delta\hat{H}_v(\text{kJ/mol}) \begin{cases} \approx 0.088T_b(\text{K}) & \text{(líquidos no polares)} \\ \approx 0.109T_b(\text{K}) & \text{(agua, alcoholes de bajo peso molecular)} \end{cases} \tag{8.4-3}$$

donde T_b es el punto normal de ebullición del líquido. La regla de Trouton proporciona una estimación de $\Delta\hat{H}_v$ con 30% de exactitud. Otra fórmula que da una exactitud cercana a 2% es la **ecuación de Chen:**

$$\Delta\hat{H}_v(\text{kJ/mol}) = \frac{T_b[0.0331\,(T_b/T_c) - 0.0327 + 0.0297\log_{10}P_c]}{1.07 - (T_b/T_c)} \tag{8.4-4}$$

donde T_b y T_c son el punto normal de ebullición y la temperatura crítica en Kelvin, y P_c es la presión crítica en atmósferas.

Una fórmula para hacer una aproximación del calor estándar de fusión es

$$\Delta\hat{H}_m(\text{kJ/mol}) \begin{cases} \approx 0.0092T_m(\text{K}) & \text{(elementos metálicos)} \\ \approx 0.0025T_m(\text{K}) & \text{(compuestos inorgánicos)} \\ \approx 0.050T_m(\text{K}) & \text{(compuestos orgánicos)} \end{cases} \tag{8.4-5}$$

Los calores latentes de vaporización se pueden estimar a partir de datos de presión de vapor mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron, analizada en la sección 6.1b.

$$\ln\, p^* = -\frac{\Delta\hat{H}_v}{RT} + B \tag{8.4-6}$$

Cuando $\Delta\hat{H}_v$ es constante en el rango de temperaturas comprendido por los datos de presión de vapor, el calor latente de vaporización puede determinarse a partir de una gráfica de ln p^* contra $1/T$. (Vea el ejemplo 6.1-1.)

En muchos casos el calor latente de vaporización varía en forma considerable con la temperatura, invalidando la ecuación 8.4-6. Entonces es necesario usar la **ecuación de Clapeyron**, de la cual se deri-

$$\frac{d(\ln p^*)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \hat{H}_v}{R} \tag{8.4-7}$$

El calor de vaporización a una temperatura T puede estimarse a partir de los datos de presión de vapor graficando $\ln p^*$ contra $1/T$, determinando $[d(\ln p^*)/d(1/T)]$ a la temperatura de interés como la pendiente de la tangente a la curva, y despejando $\Delta \hat{H}_v$ de la ecuación 8.4-7. La pendiente puede determinarse en forma gráfica o por cualquiera de las diversas técnicas de diferenciación numérica descritas en los libros de análisis numérico.

En la sección 8.4a se presenta un procedimiento para calcular el calor latente de vaporización a una temperatura a partir de un valor conocido a cualquier otra temperatura. La técnica descrita es rigurosa, lleva tiempo y requiere datos de capacidad calorífica para la sustancia de interés, los cuales pueden no estar disponibles. Una aproximación útil para determinar $\Delta \hat{H}_v$ a T_2 a partir de un valor conocido a T_1 es la **correlación de Watson**:

$$\Delta \hat{H}_v(T_2) = \Delta \hat{H}_v(T_1)\left(\frac{T_c - T_2}{T_c - T_1}\right)^{0.38} \tag{8.4-8}$$

donde T_c es la temperatura crítica de la sustancia.

EJEMPLO 8.4-3 ***Estimación de un calor de vaporización***

El punto normal de ebullición del metanol es 337.9 K, y la temperatura crítica de esta sustancia es 513.2 K. Estime el calor de vaporización del metanol a 200°C.

SOLUCIÓN

Primero utilizamos la regla de Trouton para estimar $\Delta \hat{H}_v$ en el punto normal de ebullición, y después la correlación de Watson para estimar $\Delta \hat{H}_v$(473 K) a partir de $\Delta \hat{H}_v$(337.9 K).

Regla de Trouton $\Delta \hat{H}_v(337.9\text{ K}) = (0.109)(337.9) = 36.8\text{ kJ/mol}$

(El valor medido es 35.3 kJ/mol. La ecuación de Chen da 37.2 kJ/mol, de modo que en este caso inusual la regla de Trouton proporciona la mejor estimación.)

Correlación de Watson

Usando el valor de $\Delta \hat{H}_v$, estimado por la regla de Trouton,

$$\Delta \hat{H}_v(473\text{ K}) = 36.8\left(\frac{513.2 - 473}{513.2 - 337.9}\right)^{0.38} = \boxed{21.0\text{ kJ/mol}}$$

El valor medido es 19.8 kJ/mol.

AUTOEVALUACIÓN

¿Cómo estimaría $\Delta \hat{H}_v$ para un hidrocarburo puro en su punto normal de ebullición en cada una de las siguientes condiciones?

1. Sólo conoce el punto normal de ebullición.
2. Conoce nada más el punto normal de ebullición y las constantes críticas.
3. Tiene los datos de presión de vapor en un rango que abarca $p^* = 1$ atm, y la gráfica semilogarítmica de p^* contra $1/T$ es una línea recta.
4. Repita el inciso 3, pero suponga que la gráfica es una curva.
5. Conoce $\Delta \hat{H}_v$ a una temperatura distinta de T_{peb} y desconoce las capacidades caloríficas de la sustancia en sus formas líquida y gaseosa.
6. Repita el inciso 5, pero suponga que tiene los datos de capacidad calorífica.

8.4c Balances de energía en procesos con cambios de fase

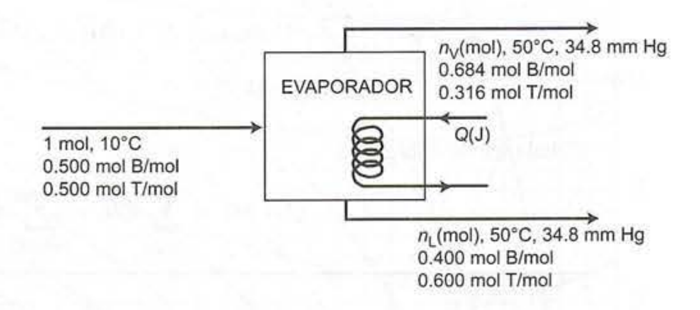
Al escribir un balance de energía para un proceso en el cual un componente existe en dos fases, debe elegir un estado de referencia para dicho componente, especificando la fase y la temperatura, y calcular la entalpia específica del componente en todas las corrientes de proceso en relación con este estado. Si

la sustancia es un líquido en su estado de referencia y un vapor en una corriente de proceso, se puede calcular $\hat{H}$ como se describió en la sección 8.4a: es decir, llevar el líquido de la temperatura de referencia a un punto donde se conozca $\Delta\hat{H}_v$, vaporizarlo, llevar el vapor a la temperatura de la corriente de proceso y sumar los cambios individuales de entalpia de estos tres pasos.

EJEMPLO 8.4-4 ***Vaporización parcial de una mezcla***

Una mezcla líquida equimolar de benceno (B) y tolueno (T) a 10°C se alimenta en forma continua a un recipiente, en el cual la mezcla se calienta a 50°C. El producto líquido contiene 40.0 mol% de B y el producto en vapor contiene 68.4 mol% de B. ¿Cuánto calor debe transferirse a la mezcla por g-mol de alimentación?

SOLUCIÓN ***Base: 1 mol de alimentación***



Comenzamos por un análisis de los grados de libertad:

3 variables desconocidas (n_V, n_L, Q)
− 2 balances de materia
− 1 balance de energía
= 0 grados de libertad

Podríamos contar cada entalpia específica para determinarla como variable desconocida, pero entonces también tendríamos que contar las ecuaciones para cada una de ellas en términos de capacidades caloríficas y calores latentes, dejando sin cambio el número de grados de libertad.

A continuación determinamos n_v y n_L a partir de los balances de materia, y después Q a partir de un balance de energía.

Balance total de masa: $1.00 \text{ mol} = n_V + n_L$

Balance del benceno: $0.500 \text{ mol} = 0.684\, n_V + 0.400\, n_L$

$\Longrightarrow n_V = 0.352 \text{ mol}, \quad n_L = 0.648 \text{ mol}$

El balance de energía para este proceso tiene la forma $Q = \Delta H$. La siguiente es una tabla de entalpia para el proceso:

Referencias: B(l, 10°C, 1 atm), T(l, 10°C, 1 atm)

Sustancia	$n_{entrada}$ mol	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	n_{salida} (mol)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
B(l)	0.500	0	0.259	$\hat{H}_1$
T(l)	0.500	0	0.389	$\hat{H}_2$
B(v)	—	—	0.241	$\hat{H}_3$
T(v)	—	—	0.111	$\hat{H}_4$

Los valores de n_{salida} se determinaron a partir de las fracciones molares conocidas de benceno y tolueno en las corrientes de salida y los valores calculados de n_v y n_L. Desconocemos la presión de la corriente de alimentación, y por tanto asumimos que ΔH para el cambio de 1 atm a $P_{alimentación}$ es despreciable, y como el proceso no se efectúa a una temperatura demasiado baja ni a presión muy alta, despreciamos los efec-

tos de la presión sobre la entalpia en el cálculo de $\hat{H}_1$ a $\hat{H}_4$. Los datos de capacidad calorífica y calor latente necesarios para calcular las entalpias de salida se obtienen de las tablas B.1 y B.2.

A continuación se dan las fórmulas y valores de las entalpias específicas desconocidas. Convénzase de que las fórmulas representan $\Delta\hat{H}$ para las transiciones desde los estados de referencia a los del proceso.

$$\hat{H}_1 = \int_{10°C}^{50°C} (C_p)_{C_6H_6(l)}\, dT = 5.332 \text{ kJ/mol}$$

$$\hat{H}_2 = \int_{10°C}^{50°C} (C_p)_{C_7H_8(l)}\, dT = 6.340 \text{ kJ/mol}$$

$$\hat{H}_3 = \int_{10°C}^{80.1°C} (C_p)_{C_6H_6(l)}\, dT + (\Delta\hat{H}_v)_{C_6H_6}(80.1°C) + \int_{80.1°C}^{50°C} (C_p)_{C_6H_6(v)}\, dT$$

$$= 37.52 \text{ kJ/mol}$$

$$\hat{H}_4 = \int_{10°C}^{110.62°C} (C_p)_{C_7H_8(l)}\, dT + (\Delta\hat{H}_v)_{C_7H_8}(110.62°C) + \int_{110.62°C}^{50°C} (C_p)_{C_7H_8(v)}\, dT$$

$$= 42.93 \text{ kJ/mol}$$

El balance de energía es

$$Q = \Delta H = \sum_{\text{salida}} n_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} n_i\hat{H}_i \Rightarrow \boxed{Q = 17.7 \text{ kJ}}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Un gas emerge de una chimenea a 1200°C. En vez de liberarlo directo a la atmósfera se puede hacer pasar a través de uno o varios intercambiadores de calor, y usar las pérdidas caloríficas de diversas maneras. Proponga todas las aplicaciones que se le ocurran para el calor. (*Ejemplo:* durante el invierno, hacer pasar el calor por una serie de radiadores y obtener así calefacción gratuita.)

8.4d Diagramas psicrométricos

En un **diagrama psicrométrico** (o **diagrama de humedad**) se hacen gráficas cruzadas de diversas propiedades de una mezcla de gas-vapor, por lo cual constituye una recopilación concisa de gran cantidad de datos de propiedades físicas. El más común de estos diagramas —el del sistema aire-agua a 1 atm— se utiliza en forma extensa para analizar procesos de humidificación, secado y acondicionamiento de aire.

La figura 8.4-1 muestra un diagrama psicrométrico en unidades SI para el sistema aire-agua a 1 atm, y la figura 8.4-2 muestra un segundo diagrama en unidades del Sistema Americano de Ingeniería. Las pp. 12-4 a 12-7 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 5) presentan diagramas que abarcan rangos de temperatura mucho más amplios.

Los siguientes párrafos definen y describen las diferentes propiedades del aire húmedo a 1 atm que aparecen en el diagrama psicrométrico. Una vez que se conocen dos valores cualesquiera de estas propiedades, se puede emplear el diagrama para determinar los valores de las demás. Emplearemos la abreviatura DA (*Dry Air*) para el aire seco.

- ***Temperatura de bulbo seco,*** T —la abscisa del diagrama—. Ésta es la temperatura del aire medida con un termómetro, termopar u otro instrumento convencional para medir la temperatura.
- ***Humedad absoluta,*** h_a [kg H_2O(v)/kg DA] (llamado **contenido de humedad** en la figura 8.4-1) —es la ordenada del diagrama.

  Esta relación puede calcularse con facilidad o convertirse en la fracción másica del agua. Si, por ejemplo, la humedad absoluta es 0.0150 kg H_2O/kg DA, entonces por cada kilogramo de aire seco hay 0.015 kg de vapor de agua, un total de 1.015 kg. La fracción másica del agua es (0.0150 kg H_2O)/(1.015 kg de aire húmedo) = 0.0148 kg H_2O/kg.

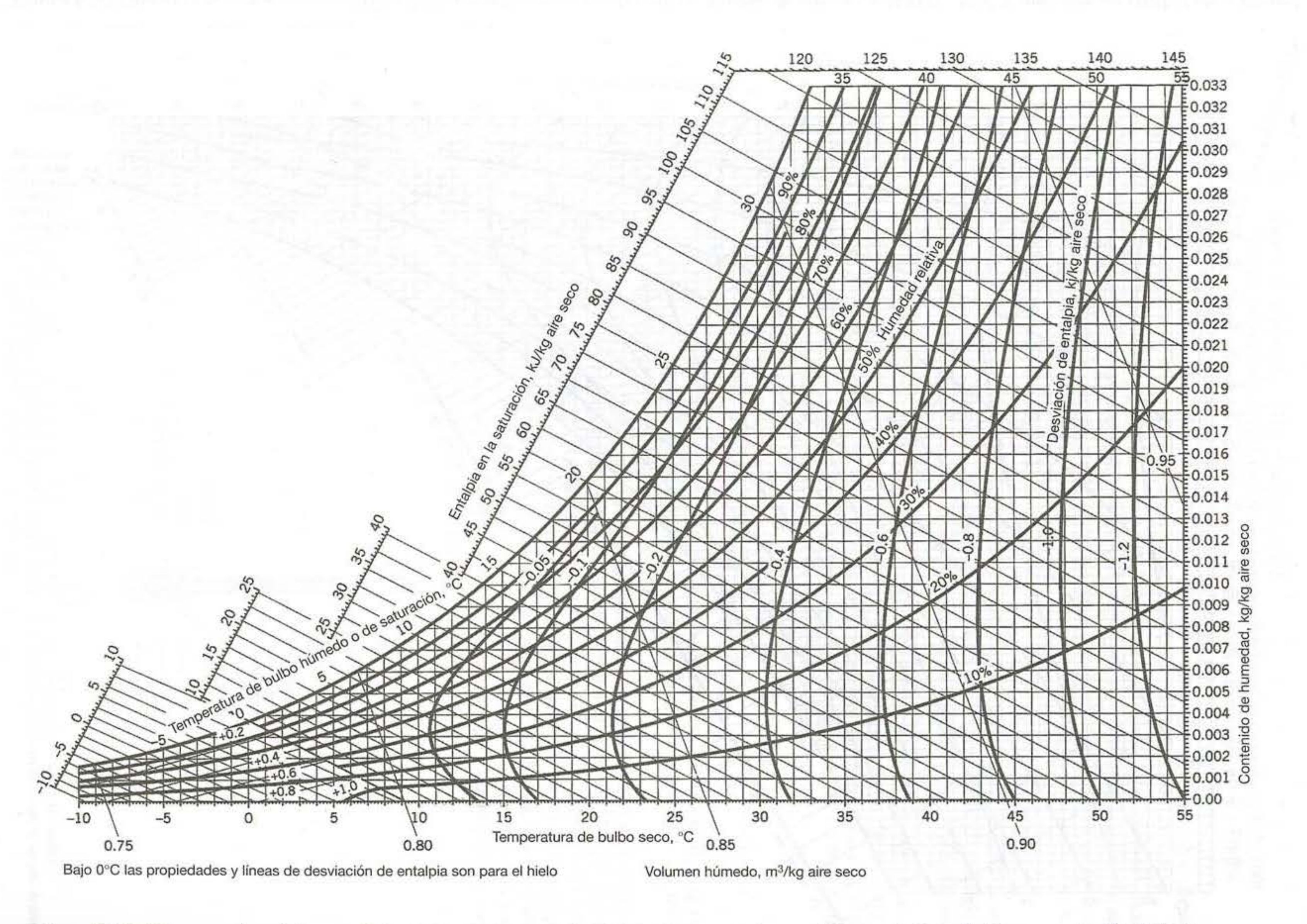


Figura 8.4-1 Diagrama psicrométrico —unidades SI. Estados de referencia: H_2O (L, 0°C, 1 atm), aire seco (0°C, 1 atm). (Reproducido con autorización de Carrier Corporation.)

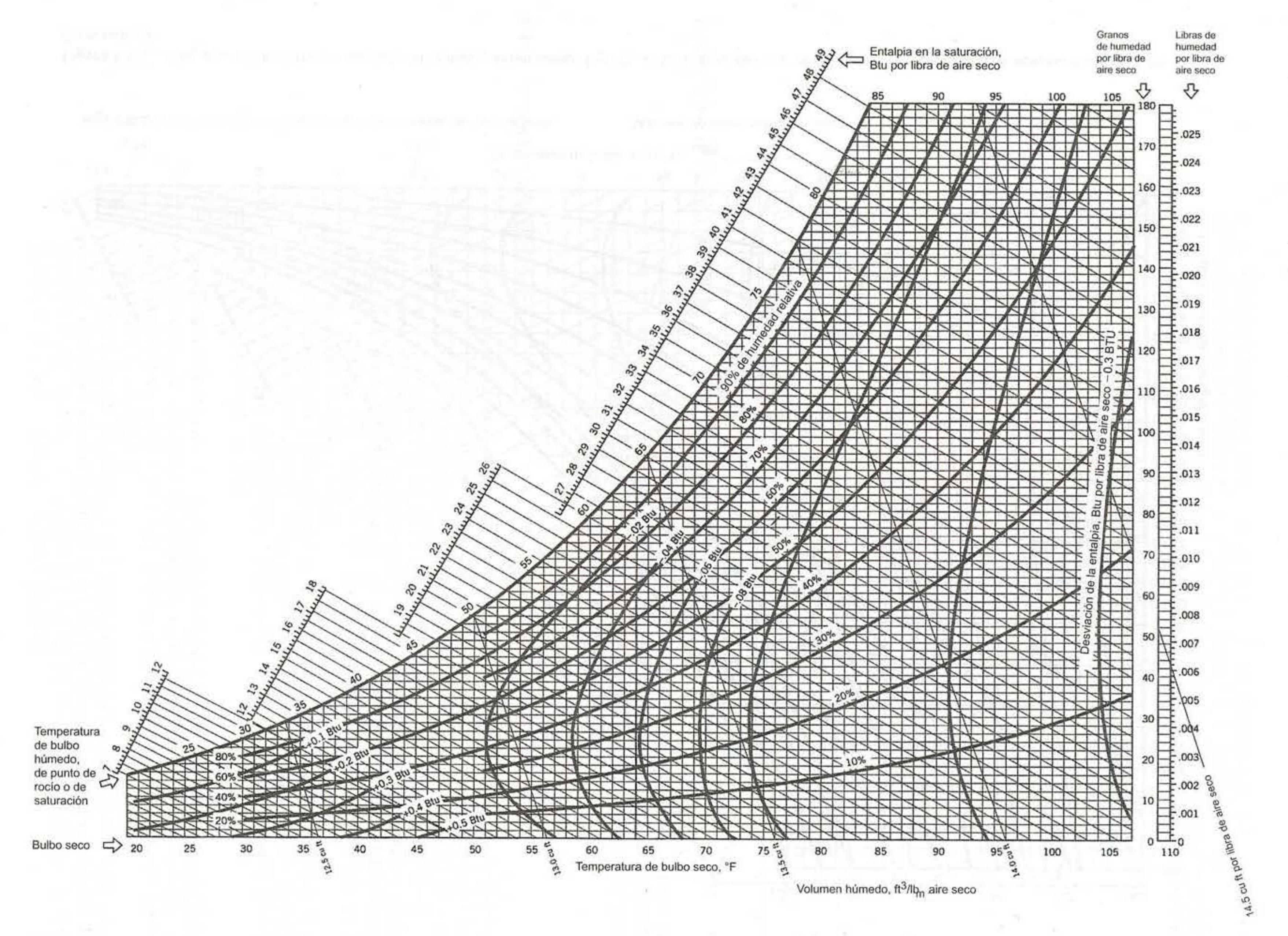


Figura 8.4-2 Diagrama psicrométrico – unidades del Sistema Americano de Ingeniería. Estados de referencia: H_2O (L, 32°F, 1 atm), aire seco (0°F, 1 atm). (Reimpreso con autorización de Carrier Corporation.)

- ***Humedad relativa,*** $h_r = [100 \times p_{H_2O}/p^*_{H_2O}(T)]$.

  Las curvas del diagrama psicrométrico corresponden a valores específicos de h_r(100%, 90%, 80%, etcétera). La curva que forma el límite izquierdo del diagrama es la **curva de 100% de humedad relativa**, que también se conoce como **curva de saturación**.

- **Punto de rocío,** T_{pr} —temperatura a la cual se satura el aire húmedo cuando se enfría a presión constante.

  El punto de rocío del aire húmedo puede determinarse con facilidad en un punto dado del diagrama psicrométrico. Por ejemplo, localice en la figura 8.4-1 el punto correspondiente al aire a 29°C y 20% de humedad relativa. Enfriar este aire a presión constante (= 1 atm) es lo mismo que desplazarse en dirección horizontal (a humedad absoluta constante) hacia la curva de saturación. T_{pr} es la temperatura en la intersección, o 4°C. (Verifique esto.)

- ***Volumen húmedo,*** $\hat{V}_H$ (m^3/kg DA).

  Es el volumen que ocupa 1 kg de aire seco más el vapor de agua que lo acompaña. Las líneas de volumen húmedo constante del diagrama psicrométrico tienen una pendiente pronunciada y con valor negativo. En la figura 8.4-1 se muestran las líneas de volumen húmedo que corresponden a 0.75, 0.80, 0.85 y 0.90 m^3/kg de aire seco.

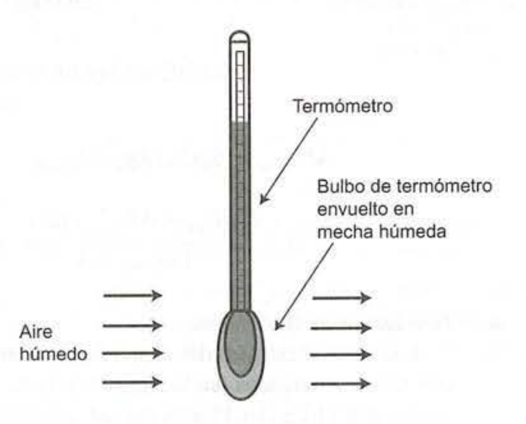
  Para determinar el volumen de una masa dada de aire húmedo con el diagrama psicrométrico es necesario determinar primero la masa correspondiente de aire seco a partir de la humedad absoluta, y después multiplicar esta masa por $\hat{V}_H$. Suponga, por ejemplo, que desea conocer el volumen que ocupan 150 kg de aire húmedo a $T = 30°\text{C}$ y $h_r = 30\%$. En la figura 8.4-1, $h_a = 0.0080$ kg H_2O(v)/kg DA y $\hat{V}_H \approx 0.87$ m^3/kg DA. El volumen puede, entonces, calcularse como

$$V = \frac{150 \text{ kg aire húmedo}}{} \left| \frac{1.00 \text{ kg DA}}{1.008 \text{ kg aire húmedo}} \right| \frac{0.87 \text{ m}^3}{\text{kg DA}} = 129 \text{ m}^3$$

  (En este cálculo, aplicamos el hecho de que si la humedad absoluta es 0.008 kg H_2O/kg DA, entonces 1 kg DA está acompañado por 0.008 kg de agua para un total de 1.008 kg de aire húmedo.)

- ***Temperatura de bulbo húmedo,*** T_{bh}.

  Esta cantidad se define mejor en términos de la manera en que se mide. Un material poroso, como tela o algodón, se empapa en agua y se envuelve al bulbo de un termómetro con él para formar una *mecha*, y el termómetro se coloca en una corriente de aire que fluye como se ve en la figura que aparece a continuación.[9] La evaporación del agua de la mecha al aire que fluye va acompañada de una transferencia de calor del bulbo, lo cual, a su vez, provoca el descenso de la temperatura del bulbo, y en consecuencia en la lectura del termómetro.[10] A condición de que la mecha permanezca húmeda, la temperatura del bulbo caerá hasta un cierto valor y permanecerá ahí. La lectura final es la temperatura de bulbo húmedo del aire que pasa sobre la mecha.



[9]Como alternativa, el termómetro puede montarse en un *psicrómetro de cabestrillo* y girar en aire estacionario.

[10]Piense en lo que ocurre cuando sale de la regadera o de una piscina. El agua se evapora, la temperatura de su piel desciende y siente frío, aunque se haya sentido muy cómodo cuando estaba seco.

La temperatura de bulbo húmedo del aire húmedo depende tanto de la temperatura de bulbo seco como del contenido de humedad del aire. Si el aire está saturado (100% de humedad relativa), no se evapora agua de la mecha y las temperaturas de bulbo húmedo y de bulbo seco serán iguales. A medida que la humedad desciende, es mayor la diferencia entre ambas temperaturas.

Las condiciones de aire húmedo que corresponden a una temperatura dada de bulbo húmedo caen sobre una línea recta del diagrama psicrométrico llamada **línea de temperatura de bulbo húmedo constante**. Las líneas de temperatura de bulbo húmedo constante para aire-agua a 1 atm aparecen en las figuras 8.4-1 y 8.4-2 como líneas con pendientes negativas que se extienden más allá de la curva de saturación y cuya pendiente es menos pronunciada que la de las líneas de volumen húmedo constante. El valor de T_{bh} correspondiente a una línea dada puede leerse en la intersección de la línea con la curva de saturación.

Por ejemplo, suponga que desea determinar la temperatura de bulbo húmedo del aire a 30°C (bulbo seco) con una humedad relativa de 30%. Localice el punto en la figura 8.4-1 en la intersección de la línea vertical que corresponde a $T = 30°C$ y la curva correspondiente a $h_r = 30\%$. La línea diagonal que pasa por el punto es la línea de temperatura constante de bulbo húmedo para el aire en la condición dada. Siga la línea hacia arriba y a la izquierda hasta llegar a la curva de saturación. El valor de temperatura que leyó en la curva (o bajando en dirección vertical desde allí, sobre la abscisa) es la temperatura de bulbo húmedo del aire. Debe obtener un valor de 18°C. Esto significa que si envuelve el bulbo de un termómetro con una mecha húmeda y lo expone a una corriente de aire a $T = 30°C$ y $h_r = 30\%$, la lectura del termómetro descenderá y se estabilizará al final a 18°C.

- ***Entalpia específica del aire saturado***

La escala diagonal sobre la curva de saturación en el diagrama psicrométrico muestra la entalpia de una masa unitaria (1 kg o 1 lb_m) de aire seco más el vapor de agua que contiene en la saturación. Los estados de referencia son el agua líquida a 1 atm y 0°C (32°F) y aire seco a 1 atm y 0°C (figura 8.4-1) o 0°F (figura 8.4-2). Para determinar la entalpia a partir del diagrama, siga la línea de temperatura constante de bulbo húmedo desde la curva de saturación a la temperatura deseada hasta la escala de entalpia.

Por ejemplo, el aire saturado a 25°C y 1 atm —que tiene una humedad absoluta de $h_a = 0.0202$ kg H_2O/kg DA— tiene una entalpia específica de 76.5 kJ/kg DA. (Verifique estos valores de h_a y de $\hat{H}$ en la figura 8.4-1.) La entalpia es la suma de los cambios de ésta para 1.00 kg de aire seco y 0.0202 kg de agua, partiendo de sus condiciones de referencia a 25°C. El cálculo que aparece abajo utiliza los datos de capacidad calorífica de la tabla B.2 para el aire y los de las tablas de vapor (tabla B.5) para el agua.

$$1.00 \text{ kg DA}(0°C) \rightarrow 1 \text{ kg DA}(25°C)$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta H_{aire} = (1.00 \text{ kg DA})\left(\frac{1 \text{ kmol}}{29.0 \text{ kg}}\right)\left[\int_0^{25} C_{p,\,aire}(T)\,dT\right]\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}\right) = 25.1 \text{ kJ}$$

$$0.0202 \text{ kg } H_2O(l,\,0°C) \rightarrow 0.0202 \text{ kg } H_2O(v,\,25°C)$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta H_{agua} = (0.0202 \text{ kg})[\hat{H}_{H_2O(v,\,25°C)} - \hat{H}_{H_2O(l,\,0°C)}]\left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) = 51.4 \text{ kJ}$$

$$\hat{H} = \frac{(\Delta H_{aire} + \Delta H_{agua})\text{ (kJ)}}{1.00 \text{ kg DA}} = \frac{(25.1 + 51.4)\text{ kJ}}{1.00 \text{ kg DA}} = 76.5 \text{ kJ/kg DA}$$

- ***Desviación de la entalpia***

Las curvas restantes del diagrama psicrométrico son casi verticales y convexas hacia la izquierda, con valores marcados (en la figura 8.4-1) de −0.05, −0.1, −0.2, etcétera. (Las unidades de estos números son kJ/kg DA.) Estas curvas se emplean para determinar la entalpia de aire húmedo que no está saturado. El procedimiento es el siguiente: (a) localizar el punto sobre el diagrama que corresponde al aire en la condición específica; (b) interpolar para estimar la desviación de la entalpia en este punto; (c) seguir la línea de temperatura constante de bulbo húmedo hasta la escala de entalpia por arriba de la curva de saturación, leer el valor en dicha escala y sumar la desviación de la entalpia a ella.

Por ejemplo, el aire a 35°C y 10% de humedad relativa tiene una desviación de entalpia aproximada de −0.52 kJ/kg DA. La entalpia específica del aire saturado a la misma temperatura de bulbo húmedo es 45.0 kJ/kg DA. (Verifique ambas cifras.) La entalpia específica del aire húmedo en la condición dada es, por tanto, (45.0 − 0.52)kJ/kg DA = 44.5 kJ/kg DA.

La base para construir el diagrama psicrométrico es la regla de las fases de Gibbs (sección 6.3a), la cual señala que la especificación de cierto número de variables intensivas (temperatura, presión, volumen específico, entalpia específica, masa o fracción molar de los componentes, etcétera) del sistema fija de forma automática los valores de las variables intensivas restantes. El aire húmedo contiene una fase y dos componentes,[11] de modo que, por la ecuación 6.2-1, el número de grados de libertad es

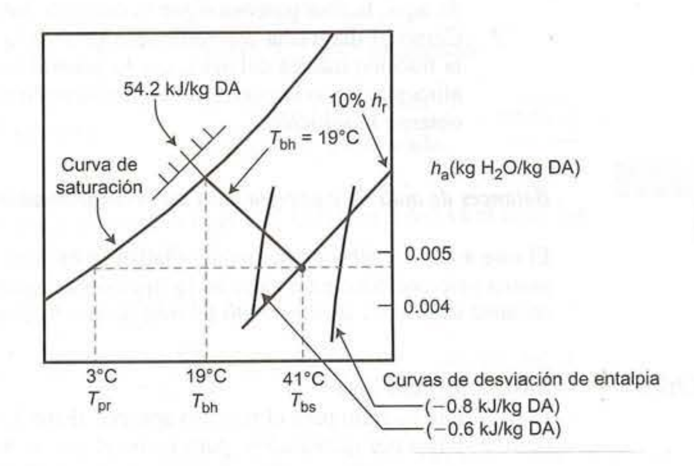
$$F = 2 + 2 - 1 = 3$$

Por tanto, al especificar tres variables intensivas se fijan todas las demás propiedades del sistema. Si se fija la presión de este último a 1 atm, entonces las demás propiedades pueden graficarse en un diagrama bidimensional, como los de las figuras 8.4-1 y 8.4-2.

EJEMPLO 8.4-5 ***El diagrama psicrométrico***

Emplee el diagrama psicrométrico para estimar (1) la humedad absoluta, la temperatura de bulbo húmedo, el volumen húmedo, el punto de rocío y la entalpia específica del aire húmedo a 41°C y 10% de humedad relativa, y (2) la cantidad de agua en 150 m³ de aire en estas condiciones.

SOLUCIÓN El siguiente es un esquema del diagrama psicrométrico (figura 8.4-1), que muestra el estado determinado del aire:



1. Leyendo en el diagrama,

$$h_a \approx 0.0048 \text{ kg } H_2O/\text{kg DA}$$
$$T_{bh} = 19°C$$
$$\hat{V}(\text{m}^3/\text{kg DA}) \approx 0.895 \text{ (no se muestra la curva)}$$

El punto de rocío es la temperatura a la cual el aire con el contenido de agua dado estaría saturado a la misma presión total (1 atm) y, por tanto, se localiza en la intersección de la línea horizontal de humedad absoluta constante ($h_a \equiv 0.0048$) y la curva de saturación, o

$$T_{pr} = 3°C$$

[11] Como los componentes del aire seco no se condensan y están presentes en proporciones fijas, el aire seco puede considerarse como especie única (designada como DA) en los cálculos de humedad.

La entalpia específica del aire saturado a $T_{bh} = 19°C$ es 54.2 kJ/kg DA. Como el punto que corresponde a 41°C y 10% de humedad relativa cae casi en la parte media entre las curvas de desviación de la entalpia correspondiente a -0.6 kJ/kg y -0.8 kJ/kg, $\hat{H}$ se puede calcular como sigue

$$\hat{H} = (54.2 - 0.7) \text{ kJ/kg DA}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\hat{H} = 53.5 \text{ kJ/kg DA}}$$

2. ***Moles de aire húmedo.*** En la figura 8.4-1 se ve que el volumen húmedo del aire es 0.897 m^3/kg DA. Por consiguiente, calculamos

$$\frac{150 \text{ m}^3 \mid 1.00 \text{ kg DA} \mid 0.0048 \text{ kg H}_2\text{O}}{\mid 0.897 \text{ m}^3 \mid 1.00 \text{ kg DA}} = \boxed{0.803 \text{ kg H}_2\text{O}}$$

El diagrama psicrométrico puede emplearse para simplificar la resolución de problemas de balance de materia y energía para sistemas de aire-agua a presión constante, sacrificando un poco la precisión. Considere lo siguiente:

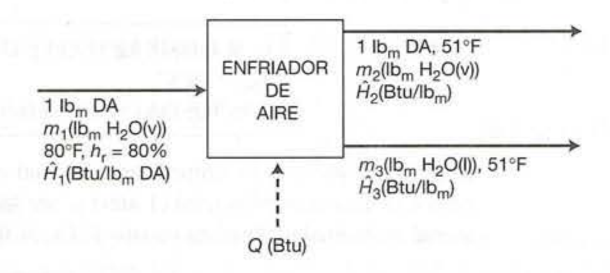
1. El calentamiento o enfriamiento de aire húmedo a temperaturas mayores al punto de rocío corresponden al desplazamiento horizontal sobre el diagrama psicrométrico. La ordenada del diagrama es la proporción kg H_2O/kg aire seco, la cual no cambia siempre y cuando no haya condensación.
2. Si el aire húmedo sobrecalentado se enfría a 1 atm, el sistema sigue una trayectoria horizontal hacia la izquierda del diagrama, hasta llegar a la curva de saturación (punto de rocío); a partir de aquí, la fase gaseosa sigue la curva de saturación.
3. Como el diagrama psicrométrico grafica la relación de masa kg H_2O/kg aire seco en vez de la fracción másica del agua, por lo general es conveniente asumir una cantidad de aire seco en la alimentación o la corriente de producto como base de cálculo si el diagrama se va a usar para obtener la solución.

EJEMPLO 8.4-6 ***Balances de materia y energía para un acondicionador de aire***

El aire a 80°F y 80% de humedad relativa se enfría a 51°F a presión constante de 1 atm. Utilice el diagrama psicrométrico para calcular la fracción de agua que se condensa y la velocidad a la cual debe eliminarse calor para aportar 1000 ft^3/min de aire húmedo en las condiciones finales.

SOLUCIÓN ***Base: 1 lb_m aire seco***[12]

El diagrama de flujo para el proceso aparece abajo. La transferencia de calor (Q) hacia la unidad de proceso se indica por convención; pero como el aire se enfría, sabemos que Q será negativo.



Nota: Al marcar la corriente de gas de salida, escribimos el balance del aire seco de manera implícita.

[12]Al suponer esta base ignoramos, de manera temporal, la especificación de velocidad de flujo volumétrico en la salida. Después de balancear el proceso para la base supuesta, ajustaremos la escala a una velocidad de flujo de salida de 1000 ft^3/min.

Análisis de los grados de libertad

7 incógnitas (m_1, m_2, m_3, $\hat{H}_1$, $\hat{H}_2$, $\hat{H}_3$, Q)
−1 balance de materia (el H_2O —el aire seco ya está balanceado en el diagrama)
−2 humedades absolutas del diagrama psicrométrico (para el aire de entrada y salida)
−2 entalpias del diagrama psicrométrico (para el aire de entrada y salida)
−1 entalpia del condensado (de la capacidad calorífica conocida del agua líquida)
−1 balance de energía

= 0 grados de libertad

Punto 1

$$\left.\begin{matrix} 80°F \\ 80\%\ RH \end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{Figura 8.4-2}} \begin{matrix} h_a = 0.018\ lb_m\ H_2O/lb_m\ DA \\ \hat{H}_1 = 38.8\ Btu/lb_m\ DA \end{matrix}$$

$$m_1 = \frac{1.0\ lb_m\ DA \mid 0.018\ lb_m\ H_2O}{\mid lb_m\ DA} = 0.018\ lb_m\ H_2O$$

Punto 2

$$\left.\begin{matrix} 51°F \\ \text{Saturado} \end{matrix}\right\} \xrightarrow{\text{Figura 8.4-2}} \begin{matrix} h_a = 0.0079\ lb_m\ H_2O/lb_m\ DA \\ \hat{H}_2 = 20.9\ Btu/lb_m\ DA \end{matrix}$$

$$m_2 = \frac{1.0\ lb_m\ DA \mid 0.0079\ lb_m\ H_2O}{\mid lb_m\ DA} = 0.0079\ lb_m\ H_2O$$

Balance de H_2O

$$m_1 = m_2 + m_3$$

$$\Downarrow\ m_1 = 0.018\ lb_m,\ m_2 = 0.0079\ lb_m$$

$$m_3 = 0.010\ lb_m\ H_2O\ \text{condensada}$$

Fracción de H_2O condensada

$$\frac{0.010\ lb_m\ \text{condensada}}{0.018\ lb_m\ \text{alimentado}} = \boxed{0.555}$$

Entalpia del condensado

Como la condición de referencia para el agua en la figura 8.4-2 es el agua líquida a 32°F, debemos emplear la misma condición para calcular $\hat{H}_3$.

$$H_2O(l, 32°F) \rightarrow H_2O\ (l, 51°F)$$

$$\Delta\hat{H} = \hat{H}_3 = 1.0\ \frac{Btu}{lb_m \cdot °F}\ (51°F - 32°F) = 19.0\ Btu/lb_m\ H_2O$$

Balance de energía

El balance de energía del sistema abierto cuando W_s, ΔE_k y ΔE_p son iguales a cero es

$$Q = \Delta H = \sum_{\text{salida}} m_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} m_i\hat{H}_i$$

(No hay puntos sobre las variables extensivas de esta ecuación porque la base de cálculo es una cantidad, no una velocidad de flujo.) A continuación se muestra la tabla de entalpias para el proceso. Como (1) las entalpias ($\hat{H}_i$) de las corrientes de aire húmedo se obtienen a partir del diagrama psicrométrico en Btu/lb_m de aire seco, y (2) las unidades de masa de m_i y $\hat{H}_i$ deben cancelarse cuando ambas se multiplican en el balance de energía, los valores tabulados de m_i para estas corrientes deben estar en lb_m de aire seco.

Referencias: **Aire seco (DA) (g, 0°F, 1 atm), H_2O (1, 32°F, 1 atm)**

Sustancia	$m_{entrada}$	$\hat{H}_{entrada}$	m_{salida}	$\hat{H}_{salida}$
Aire húmedo	1.0 lb_m DA	38.8 Btu/lb_m DA	1.0 lb_m DA	20.9 Btu/lb_m DA
$H_2O(l)$	—	—	0.010 lb_m	19 Btu/lb_m

Por necesidad las referencias se eligieron como aquellas usadas para generar el diagrama psicrométrico. Sustituyendo los valores de la tabla en el balance de energía, se obtiene

$$Q = \Delta H = \frac{1.0\ \text{lb}_m\ \text{DA}}{} \left| \frac{20.9\ \text{Btu}}{\text{lb}_m\ \text{DA}} \right. + \frac{0.010\ \text{lb}_m\ \text{H}_2\text{O(l)}}{} \left| \frac{19\ \text{Btu}}{\text{lb}_m\ \text{H}_2\text{O}} \right. - \frac{1.0\ \text{lb}_m\ \text{DA}}{} \left| \frac{38.8\ \text{Btu}}{\text{lb}_m\ \text{DA}} \right.$$

$$= -17.7\ \text{Btu}$$

Para calcular el requerimiento de enfriamiento para 1000 ft^3/min de aire suministrado, primero es necesario determinar el volumen de este último que corresponde a la base asumida y modificar la escala del valor calculado de Q, a partir de la relación (1000 ft^3/min)/(V_{base}). Por el diagrama psicrométrico, para el aire húmedo saturado a 51°F

$$\hat{V}_H = 13.0\ \text{ft}^3/\text{lb}_m\ \text{DA}$$

$$\Downarrow$$

$$V_{base} = \frac{1.0\ \text{lb}_m\ \text{DA}}{} \left| \frac{13.0\ \text{ft}^3}{\text{lb}_m\ \text{DA}} \right. = 13.0\ \text{ft}^3$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{Q} = \frac{-17.7\ \text{Btu}}{} \left| \frac{1000\ \text{ft}^3/\text{min}}{13.0\ \text{ft}^3} \right. = \boxed{-1360\ \text{Btu/min}}$$

AUTOEVALUACIÓN El aire a 25°C y 1 atm tiene una humedad relativa de 20%. Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la humedad absoluta, la temperatura de bulbo húmedo, el punto de rocío, el volumen húmedo y la entalpia específica del aire.

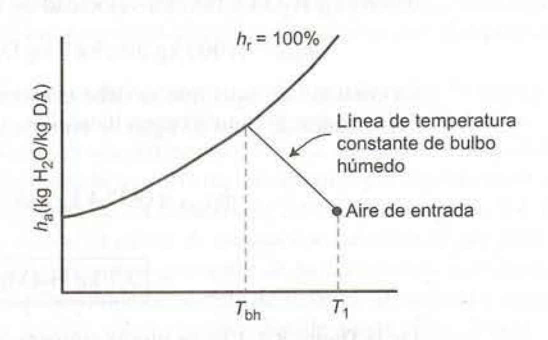
8.4e Enfriamiento adiabático

En el **enfriamiento adiabático** se pone en contacto un gas caliente con un líquido frío, haciendo que el gas se enfríe y parte del líquido se evapore. El calor se transfiere del gas al líquido, pero no entre el sistema gas-líquido y sus alrededores (por tanto, es un enfriamiento "adiabático"). A continuación se describen algunos procesos comunes de este tipo.

- ***Enfriamiento y humidifación por aspersión.*** Se efectúa una aspersión de agua líquida en una corriente de aire caliente relativamente seco. Parte del agua se evapora y disminuyen las temperaturas del aire y del líquido sin evaporar. Cuando el propósito es enfriar el agua o el aire, la operación se denomina *enfriamiento por aspersión*; si el objetivo es incrementar la humedad del aire, se trata de una *humidificación por aspersión*.[13]
- ***Deshumidificación por aspersión.*** El aire húmedo caliente se deshumidifica mediante la aspersión de agua fría en el mismo. Suponiendo que la temperatura del líquido sea lo bastante baja, el aire se enfriará por debajo de su punto de rocío, provocando que parte del vapor de agua del mismo se condense.
- ***Secado.*** Se hace pasar aire caliente sobre sólidos húmedos —por ejemplo, sobre una torta húmeda depositada en un filtro o en una centrífuga—. El agua se evapora dejando un producto sólido seco. El secado es el último paso en la producción de la mayoría de los polvos y productos cristalinos, incluyendo muchos fármacos y alimentos.
- ***Secado por aspersión.*** Una suspensión de pequeñas partículas sólidas en agua se asperja como brisa fina en una corriente de aire caliente. El aire se evapora, las partículas sólidas más grandes se precipitan del aire y se retiran por una banda transportadora, y las partículas finas en suspensión se separan del aire mediante un filtro de bolsa, o un separador de ciclón. La leche en polvo se produce de esta manera.

[13] Asperjar agua en aire, en vez de sólo soplar aire sobre la superficie del agua, provee una proporción mayor de superficie de líquido respecto al volumen, aumentando en gran medida la velocidad de vaporización.

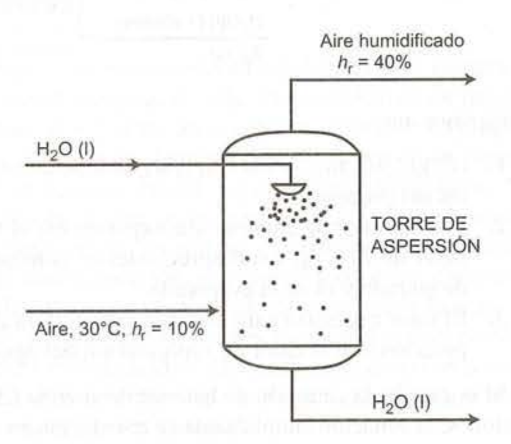
Escribir balances de materia y energía para una operación de enfriamiento adiabático es un procedimiento sencillo pero tedioso. Sin embargo, se puede demostrar que si se realizan ciertas suposiciones bien justificadas (las señalaremos más adelante), *el aire se enfría de manera adiabática mediante el contacto con agua líquida, se desplaza a lo largo de una línea de temperatura de bulbo húmedo constante en el diagrama psicrométrico, desde su condición inicial hasta la curva de humedad relativa de 100%.* El enfriamiento adicional del aire por debajo de su temperatura de saturación produce una condensación y, por consiguiente, una deshumidificación.



El resultado (nada obvio) nos permite realizar cálculos de enfriamiento adiabático con relativa facilidad empleando el diagrama psicrométrico. Primero localice el estado inicial del aire en el diagrama y después el estado final en la línea de temperatura de bulbo húmedo constante que pasa a través del estado inicial (o en la curva de humedad de 100%, si tiene lugar un enfriamiento por debajo de la temperatura de saturación adiabática), y por último haga los cálculos de los balances de materia y energía necesarios. El ejemplo 8.4-7 ilustra un cálculo de este tipo para una operación de humidificación adiabática.

EJEMPLO 8.4-7 ***Humidificación adiabática***

Una corriente de aire a 30°C y 10% de humedad relativa se humidifica en una torre de aspersión adiabática que funciona a $P \approx 1$ atm. El aire que emerge debe tener una humedad relativa de 40%.



1. Determine la humedad absoluta y la temperatura de saturación adiabática del aire de entrada.
2. Use el diagrama psicrométrico para calcular (i) la velocidad a la cual se debe agregar el agua para humidificar 1000 kg/h del aire de entrada, y (ii) la temperatura del aire de salida.

SOLUCIÓN Suponemos que el calor necesario para aumentar la temperatura del líquido en la torre de aspersión es despreciable en comparación con el calor de vaporización del agua, de modo que el aire sigue una curva de saturación adiabática (línea de temperatura de bulbo húmedo constante) sobre el diagrama psicrométrico.

1. Aire a 30°C, 10% de humedad relativa

$\Downarrow$ Figura 8.4-1

$h_a = 0.0026$ kg H_2O/kg DA
$T_{bh} = T_{ac} = 13.2°C$

2. El estado del aire de salida debe encontrarse sobre la línea $T_{bh} = 13.2°C$. A partir de la intersección de esta línea con la curva para $h_r = 40\%$, se determina que la humedad del gas de salida es 0.0063 kg H_2O/kg DA. La velocidad de flujo del aire seco de entrada (y salida), $\dot{m}_{DA}$, es

$$\dot{m}_{DA} = (1000 \text{ kg aire/h})(1 \text{ kg DA}/1.0026 \text{ kg aire}) = 997.4 \text{ kg DA/h}$$

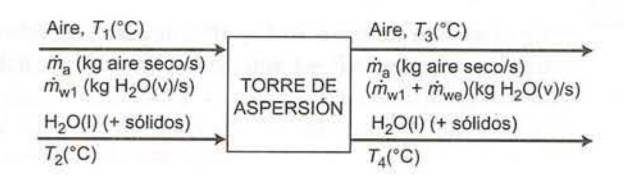
La cantidad de agua que se debe evaporar, $\dot{m}_{H_2O}$, puede calcularse como la diferencia entre las velocidades de flujo de agua de entrada y de salida en la corriente de aire.

$$\dot{m}_{H_2O} = (997.4 \text{ kg DA / h})(0.0063 - 0.0026)\frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg DA}}$$

$$= \boxed{3.7 \text{ kg H}_2\text{O/h}}$$

De la figura 8.4-1 se ve que la temperatura del aire de salida es $\boxed{21.2°C}$.

La justificación completa del procedimiento descrito arriba está fuera del alcance del presente libro,[14] pero, por lo menos, podemos ofrecer una explicación parcial. A continuación se muestra el diagrama de flujo de una operación de enfriamiento adiabático. Se ponen en contacto una corriente de aire caliente y una corriente de agua líquida (enfriamiento o humidificación por aspersión), o un sólido húmedo (secado), o una suspensión sólida (secado por aspersión). El aire entra a T_1 y sale a T_3, el agua y cualquier sólido entran a T_2 y salen a T_4, el agua líquida que entra se evapora a velocidad de $\dot{m}_{we}$(kg/s).



Supongamos que:

1. $(C_p)_{aire}$, $(C_p)_{H_2O}$, y $(\Delta\hat{H}_v)_{H_2O}$ son independientes de la temperatura a las condiciones prevalecientes del proceso.
2. Los cambios de entalpia que experimenta el agua líquida sin evaporar y el sólido (si lo hay) al pasar de T_2 a T_4, son despreciables en comparación con los cambios que sufren el aire húmedo de entrada y el agua evaporada.
3. El calor necesario para elevar la temperatura del agua líquida de T_2 a T_3 es despreciable en comparación con el calor de vaporización del agua.

Si se escribe la ecuación de balance de energía ($\Delta\dot{H} = 0$) para este proceso y se hacen estas tres suposiciones, la ecuación simplificada se transforma en

$$\dot{m}_a(C_p)_{aire}(T_3 - T_1) + \dot{m}_{w1}(C_p)_{H_2O(v)}(T_3 - T_1) + \dot{m}_{we}(\Delta\hat{H}_v)_{H_2O} = 0$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\dot{m}_{we}}{\dot{m}_a} = \frac{1}{(\Delta\hat{H}_v)_{H_2O}}\left[(C_p)_{aire} + \frac{\dot{m}_{w1}}{\dot{m}_a}(C_p)_{H_2O(v)}\right](T_1 - T_3) \qquad \textbf{(8.4-9)}$$

[14]Puede encontrar una en W. L. McCabe, J. C. Smith y P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 4a. ed., McGraw-Hill, Nueva York. cap. 23.

Ahora suponga que se especifican la temperatura T_1 y la humedad absoluta $\dot{m}_{w1}/\dot{m}_a$ del aire de entrada, de modo que el estado del aire de entrada se fija en el diagrama psicrométrico. Si además se especifica la temperatura del aire de salida $T_3(< T_1)$, entonces se puede calcular $\dot{m}_{we}/\dot{m}_a$ a partir de la ecuación 8.4-9, y, a su vez, se puede emplear para calcular la humedad absoluta del aire de salida $(\dot{m}_{we} + \dot{m}_{w1})/\dot{m}_a$.

La temperatura de salida y la humedad determinadas de esta manera están representadas por un punto en el diagrama psicrométrico. Si se asume un valor más bajo de T_3, se calculará una humedad de salida más alta y se obtendrá otro punto sobre el diagrama. El conjunto de estos puntos para T_1 y $\dot{m}_{w1}/\dot{m}_a$ específicas define una curva en el diagrama, conocida como **curva de saturación adiabática**. *Si las tres suposiciones efectuadas son válidas, el estado final del aire sometido a humidificación adiabática debe encontrarse sobre la curva de saturación adiabática que atraviesa por el estado de entrada en el diagrama psicrométrico.*

Si la temperatura de salida T_3 es lo bastante baja, el aire sale saturado con agua. La temperatura que corresponde a esta condición se llama **temperatura de saturación adiabática** y se encuentra en la intersección de la curva de saturación adiabática con la curva de 100% de humedad relativa.

El diagrama psicrométrico para la mayoría de los sistemas gas-líquido mostraría una familia de curvas de saturación adiabática además de las familias de curvas de las figuras 8.4-1 y 8.4-2. Sin embargo, *para el sistema aire-agua a 1 atm, la curva de saturación adiabática que pasa a través de un estado dado coincide con la línea de temperatura constante de bulbo húmedo que pasa a través de dicho estado, de modo que* $T_{as} = T_{bh}$. El procedimiento simple de balance de materia y energía para el enfriamiento adiabático descrito en esta sección sólo es posible debido a esta coincidencia.

AUTOEVALUACIÓN

1. **(a)** ¿En qué condiciones la temperatura y la humedad de un gas sometido a enfriamiento adiabático siguen una curva única sobre un diagrama psicrométrico, sin importar la temperatura de entrada del líquido?
   (b) ¿Coincide esta curva con la línea de temperatura de bulbo húmedo constante si el gas es aire y el líquido es agua?
   (c) ¿Qué ocurre si son nitrógeno y acetona?
2. Aire a 26°C con humedad relativa de 10% se somete a humidificación adiabática. Utilice la figura 8.4-1 para estimar la temperatura de saturación adiabática del aire. Si el aire de salida tiene una temperatura de bulbo seco de 14°C, determine su humedad absoluta, su humedad relativa y su entalpia específica.

8.5 MEZCLAS Y SOLUCIONES

Es posible que haya realizado un experimento en el laboratorio de química en el cual mezcló dos líquidos (p. ej., ácido sulfúrico concentrado y agua) o disolvió un sólido en un líquido (p. ej., hidróxido de sodio en agua) y observó que la mezcla o la solución se calentaron mucho. La pregunta es: ¿por qué?

Cuando se mezclan dos líquidos distintos o se disuelven en un líquido un gas o un sólido, se rompen los enlaces entre las moléculas vecinas —y quizá entre los átomos— de los materiales de alimentación, formándose nuevos enlaces con las moléculas o los iones vecinos en la solución producida. Si se requiere menos energía para romper los enlaces en el material de alimentación de la que se libera cuando se forman los enlaces con la solución, se produce una liberación neta de energía. A menos que esta energía se transfiera de la solución a los alrededores como calor, la temperatura de la solución aumentará, que es lo que ocurrió en los experimentos descritos en el primer párrafo.

Suponga que mezcla 1 mol de ácido sulfúrico líquido puro con agua a temperatura y presión específicas y después enfría la mezcla a presión constante hasta llevarla a la temperatura inicial. El balance de energía para este proceso a presión constante es

$$Q = \Delta H = H_{H_2SO_4ac} - (H_{H_2SO_4(l)} + H_{H_2O})$$

donde ΔH —la diferencia entre la entalpia de la solución a temperatura y presión específicas, y la entalpia total del soluto y el solvente puros a las mismas T y P— es el *calor de solución* a esas temperatura y presión. Para la dilución de ácido sulfúrico, sabemos que $Q < 0$ (es necesario enfriar el recipiente para evitar que la temperatura de la solución aumente) y por tanto se deduce que ΔH —el calor de solución— es negativo para este proceso.

Una **mezcla ideal** es aquella para la cual el calor de mezcla o solución es despreciable, de modo que $H_{mezcla} \approx \sum n_i \Delta\hat{H}_i$, donde n_i es la cantidad de componente de la mezcla i y $\hat{H}_i$ es la entalpia específica del componente puro a la temperatura y presión de la mezcla. Hasta el momento, hemos supuesto en este libro comportamiento ideal para todas las mezclas y soluciones. Esta suposición funciona bien para casi todas las mezclas de gases y de compuestos líquidos similares (p. ej., de parafinas o productos aromáticos), pero para otras mezclas y soluciones —como las acuosas de ácidos o bases fuertes o de ciertos gases (como el cloruro de hidrógeno) o sólidos (como el hidróxido de sodio)—, los calores de solución deben incluirse en los cálculos de balance de energía. Esta sección describe los procedimientos necesarios.

8.5a Calores de solución y de mezcla

El **calor de solución** $\Delta\hat{H}_s(T, r)$ se define como el cambio de entalpia en un proceso en el cual un mol de soluto (gas o sólido) se disuelve en r moles de un solvente líquido a temperatura constante T. A medida que r aumenta, $\Delta\hat{H}_s$ se aproxima a un valor limitante conocido como **calor de solución a dilución infinita**. El **calor de mezcla** tiene el mismo significado que el valor de solución cuando el proceso consiste en mezclar dos fluidos en lugar de disolver un gas o un sólido en un líquido.

Las pp. 2-201 a 2-204 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 5) dan los calores de solución de diversas sustancias en agua, ya sea a 18°C o "temperatura ambiente", que es, *grosso modo*, 25°C. *Precaución:* los valores que se dan en el *Manual de Perry* son los *negativos* de los calores de solución ($-\Delta\hat{H}_s$), aunque no se identifican como tales de manera explícita.

Como ilustración de la manera de emplear estos datos, suponga que se desea calcular ΔH para un proceso en el cual se disuelven 2 mol de cianuro de potasio (KCN) en 400 mol de agua a 18°C. Primero, calcule los moles de solvente por mol de soluto:

$$r = 400/2 = 200 \text{ mol } H_2O/\text{mol KCN}$$

El valor de $-\Delta\hat{H}_s(18°C, r = 200)$ se incluye como -3.0 kcal/mol (lo cual significa por mol de KCN disuelto). Por tanto, el cambio total de entalpia es:

$$\Delta H = n\,\Delta\hat{H}_s = \frac{2.0 \text{ mol KCN}}{} \left| \frac{3.0 \text{ kcal}}{\text{mol KCN}} \right. = +6.0 \text{ kcal}$$

La tabla B.11 da una lista de valores de los calores de solución a 25°C del HCl(g) y NaOH(s) en agua, y el calor de mezcla a 25°C del H_2SO_4(l) con agua. Los calores de solución del tipo de los que se mencionan en la tabla B.11 pueden emplearse para determinar de manera directa las entalpias específicas de soluciones a 25°C, en relación con el soluto y el solvente puros a esta temperatura. Otra elección común de condiciones de referencia, sin embargo, es la del solvente puro y una solución infinitamente diluida a 25°C.

Considere, por ejemplo, una solución de ácido clorhídrico para la cual $r = 10$ mol H_2O/mol HCl. En la tabla B.11 se ve que la entalpia específica de esta solución en relación con el HCl(g) puro y H_2O(l) a 25°C es $\Delta\hat{H}_s(r = 10) = -69.49$ kJ/mol HC1. Ahora bien, la entalpia de la solución en relación con el H_2O(l) y en una solución muy diluida de HCl (p. ej., $r = 10^6$ mol H_2O/mol HCl) es el cambio de entalpia para el proceso isotérmico

$$\left\{\begin{array}{c}1 \text{ mol HCl}\\ 10^6 \text{ mol } H_2O\end{array}\right\} \xrightarrow{25°C} \left\{\begin{array}{c}1 \text{ mol HCl}\\ 10 \text{ mol } H_2O\end{array}\right\} + (10^6 - 10) \text{ mol } H_2O\text{ (l)}$$

Podemos evaluar este cambio de entalpia usando cualquier estado de referencia conveniente —en particular, tomando HCl(g) puro y H_2O(l) a 25°C como referencias—. En vista de esta última elección, $\hat{H}$ para los $(10^6 - 10)$ moles de agua pura es igual a cero, y el cambio de entalpia para el proceso es, en consecuencia,

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H} &= \Delta\hat{H}_s(r = 10) - \Delta\hat{H}_s(r = \infty)\\ &= (-69.49 + 75.14) \text{ kJ/mol HCl} = 5.65 \text{ kJ/mol HCl}\end{aligned}$$

En general, la entalpia de una solución que contiene r moles de H_2O/mol de soluto para los estados de referencia del soluto y del solvente puros a 25°C y 1 atm es

$$\boxed{\hat{H} = \Delta\hat{H}_s(r)} \tag{8.5-1}$$

y para los estados de referencia del solvente puro y la solución en dilución infinita a 25°C y 1 atm

$$\boxed{\hat{H} = \Delta\hat{H}_s(r) - \Delta\hat{H}_s(\infty)} \tag{8.5-2}$$

Observe de nuevo que estas entalpias se expresan por mol de *soluto*, no por mol de solución.

AUTOEVALUACIÓN El calor de solución de un soluto A en agua a 25°C es −40 kJ/mol A para r = 10 mol H_2O/mol A y −60 kJ/mol A para dilución infinita.

1. ¿Cuál es la entalpia específica (kJ/mol A) de una solución acuosa de A para la cual r = 10 mol H_2O/mol A en relación con:
   (a) H_2O pura y A a 25°C?
   (b) H_2O pura y una solución acuosa infinitamente diluida de A?
2. Si 5 mol de A se disuelven en 50 mol de H_2O a 25°C, ¿cuánto calor se desprende o absorbe? (Diga qué sucede observando que $Q = \Delta H$ para este proceso.)
3. ¿Cuánto calor se desprende o se absorbe si la solución preparada en el inciso 2 se vacía en un gran tanque de agua a 25°C?

8.5b Balances para procesos de solución y mezcla

Al plantear un balance de energía para un proceso que incluya formar, concentrar o diluir una solución para la cual no se pueda despreciar el calor de solución o de mezcla, prepare una tabla de entalpias de entrada y salida considerando a la solución como sustancia única y a los componentes puros a 25°C como estados de referencia. Para calcular la entalpia de la solución a la temperatura $T \neq 25$°C, calcule primero su entalpia a 25°C basándose en los datos de calor de solución tabulados, y después sume el cambio de entalpia para el calentamiento o enfriamiento de la solución de 25°C a T. El cambio de entalpia para este último paso debe calcularse a partir de las capacidades de calor de solución tabuladas, si están disponibles [es decir, si aparecen en las pp. 2-184 y 2-185 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 5)]; de lo contrario, emplee la capacidad calorífica promedio determinada mediante la ecuación 8.3-13 para mezclas líquidas o la capacidad calorífica del solvente puro para soluciones diluidas.

EJEMPLO 8.5-1 ***Producción de ácido clorhídrico***

El ácido clorhídrico se produce absorbiendo HCl gaseoso (cloruro de hidrógeno) en agua. Calcule el calor que debe transferirse a o desde una unidad de absorción, si se alimentan a ella HCl(g) a 100°C y H_2O(l) a 25°C para producir 1000 kg/h de HCl(ac) al 20.0% por peso en 40°C.

SOLUCIÓN Es aconsejable determinar las cantidades molares o velocidades de flujo de los componentes de toda la alimentación y las soluciones producidas antes de dibujar y marcar el diagrama de flujo. En este caso,

1000 kg/h de HCl(ac) al 20.0% por peso

$$\Downarrow$$

$$\dot{n}_{HCl} = \frac{1000\text{ kg}}{\text{h}}\left|\frac{0.200\text{ kg HCl}}{\text{kg}}\right|\frac{10^3\text{ mol}}{36.5\text{ kg HCl}} = 5480\text{ mol HCl/h}$$

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{1000\text{ kg}}{\text{h}}\left|\frac{0.800\text{ kg } H_2O}{\text{kg}}\right|\frac{10^3\text{ mol}}{18.0\text{ kg } H_2O} = 44{,}400\text{ mol } H_2O\text{/h}$$

5480 mol HCl (g)/h
100°C
44,400 mol $H_2O(l)$/h
25°C
ABSORBEDOR
1000 kg/h de HCl(ac) al 20% de peso en 40°C
5480 mol HCl/h
44,400 mol H_2O/h
$\dot{Q}$(kJ/h)

A continuación se muestra la tabla de entalpias para el proceso. Como siempre, se emplean los datos de propiedades físicas válidos a $P = 1$ atm y se desprecian los efectos sobre la entalpia de las diferencias de presión que puedan producirse durante el proceso. Observe que el valor de $\dot{n}$ para la solución de producto es la velocidad de flujo molar del *soluto* (HCl) más que el de la solución, pues la entalpia se determinará en kJ/mol de soluto.

Referencias: HCl(g), $H_2O(l)$ a 25°C y 1 atm

Sustancia	$\dot{n}_{\text{entrada}}$	$\hat{H}_{\text{entrada}}$	$\dot{n}_{\text{salida}}$	$\hat{H}_{\text{salida}}$
HCl(g)	5480 mol HCl	$\hat{H}_1$ (kJ/mol HCl)	—	—
$H_2O(l)$	44,400 mol H_2O	0	—	—
HCl(ac)	—	—	5480 mol HCl	$\hat{H}_2$(kJ/mol HCl)

Calcule $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$

$$\text{HCl (g, 25°C)} \rightarrow \text{HCl(g, 100°C)}$$

$$\hat{H}_1 = \Delta\hat{H} = \int_{25°C}^{100°C} C_p\, dT$$

$$\Big\Downarrow \ C_p \text{ para HCl(g) se toma de la tabla B.2}$$

$$\hat{H}_1 = 2.178 \text{ kJ/mol}$$

Para la solución producida,

$$r = (44{,}400 \text{ mol } H_2O)/(5480 \text{ mol HCl}) = 8.10$$

$$\text{HCl(g, 25°C)} + 8.10\ H_2O(l, 25°C) \xrightarrow{\Delta\hat{H}_a} \text{HCl (ac, 25°C)} \xrightarrow{\Delta\hat{H}_b} \text{HCl(ac, 40°C)}$$

$$\Delta\hat{H}_a = \Delta\hat{H}_s(25°C, r = 8.1) \xrightarrow{\text{tabla B.11}} -67.4 \text{ kJ/mol HCl}$$

Las capacidades caloríficas de las soluciones acuosas de ácido clorhídrico aparecen en la p. 2-184 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 5) como función de la fracción molar de HCl en la solución, que en nuestro problema es

$$\frac{5480 \text{ mol HCl/h}}{(5480 + 44{,}400) \text{ mol/h}} = 0.110 \text{ mol HCl/mol}$$

$$\Big\Downarrow$$

$$C_p = \frac{0.73 \text{ kcal}}{\text{kg}\cdot°\text{C}} \left| \frac{1000 \text{ kg solución}}{5480 \text{ mol HCl}} \right| \frac{4.184 \text{ kJ}}{\text{kcal}} = 0.557 \frac{\text{kJ}}{\text{mol HCl}\cdot°\text{C}}$$

$$\Delta\hat{H}_b = \int_{25°C}^{40°C} C_p\, dT = 8.36 \text{ kJ/mol HCl}$$

$$\Big\Downarrow$$

$$\hat{H}_2 = \Delta\hat{H}_a + \Delta\hat{H}_b = (-67.4 + 8.36) \text{ kJ/mol HCl} = -59.0 \text{ kJ/mol HCl}$$

Balance de energía

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$$

$$= (5480 \text{ mol HCl/h})(-59.0 \text{ kJ/mol HCl}) - (5480 \text{ mol HCl/h})(2.178 \text{ kJ/mol HCl})$$

$$= \boxed{-3.35 \times 10^5 \text{ kJ/h}}$$

Es necesario que se transfiera calor del absorbedor a razón de 335,000 kJ/h para evitar que la temperatura del producto aumente por arriba de 40°C.

8.5c Diagramas de entalpia-concentración: fase líquida única

Los cálculos de balance de energía para sistemas de fase líquida que incluyen mezclas pueden resultar tediosos cuando los calores de mezcla son significativos. Para sistemas binarios (de dos componentes), estos cálculos pueden simplificarse mediante un **diagrama de entalpia-concentración**, que grafican una entalpia específica contra la fracción molar (o porcentaje molar) o la fracción másica (o porcentaje en peso) de un componente. La figura 8.5-1 muestra el diagrama $\hat{H}$-x para soluciones acuosas de ácido sulfúrico a diversas temperaturas. Las condiciones de referencia para las entalpias graficadas son el H_2SO_4 líquido puro a 77°F y el agua líquida a 32°F.

Los puntos sobre las isotermas de la figura 8.5-1 se determinaron por el procedimiento descrito en la última sección. Supongamos, por ejemplo, que desea calcular la entalpia específica (Btu/lb_m) de una solución de ácido sulfúrico al 40% por peso a 120°F. Si conoce el calor de mezcla del ácido sulfúrico a 77°F, la trayectoria de proceso que seguiría sería llevar el agua líquida pura desde su temperatura de referencia de 32°F hasta 77°F (el ácido sulfúrico comienza en 77°F y en consecuencia no requiere de este paso), mezclar los dos líquidos a 77°F, llevar la solución producida a 120°F, y calcular y sumar los cambios de entalpia de cada paso.

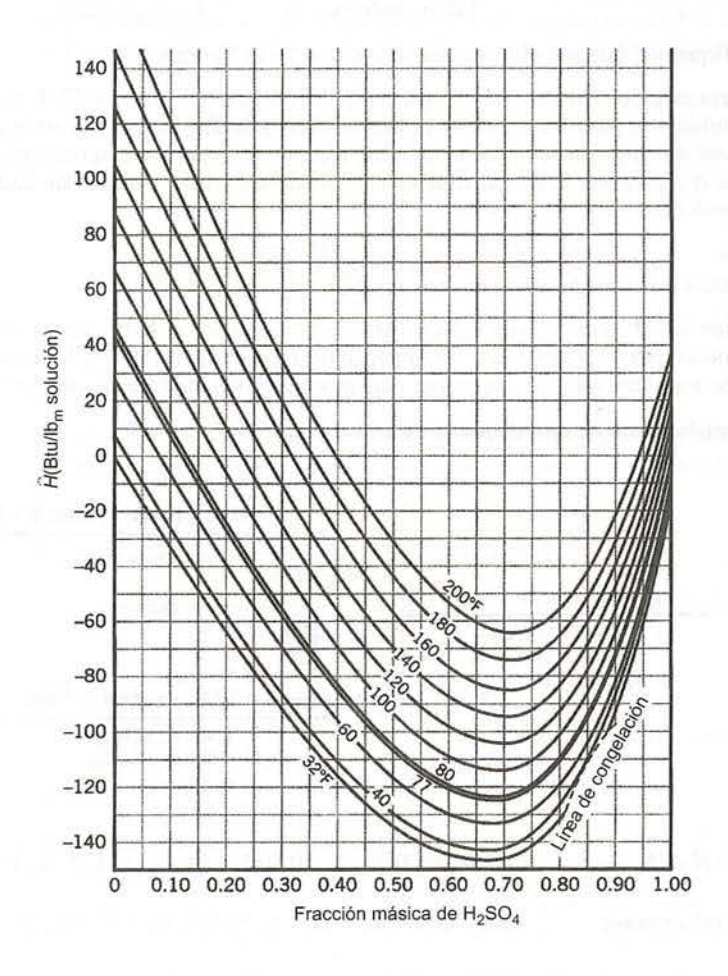


Figura 8.5-1 Diagrama de entalpia-concentración para $H_2SO_4-H_2O$. (Reconstruido con datos de W. D. Ross, *Chem, Eng. Progr.*, **43**:314.)

Base: 1 lb_m solución ($\Longrightarrow$ 0.40 lb_m H_2SO_4 = 4.08×10^{-3} lb-mol, 0.60 lb_m H_2O = 3.33×10^{-2} lb-mol)

- 0.60 lb_m $H_2O(1, 32°F) \rightarrow$ 0.60 lb_m H_2O (1, 77°F)

$$\Delta H_1(\text{Btu}) = (0.60\ \text{lb}_m\ \text{H}_2\text{O})\left[\int_{32°\text{F}}^{77°\text{F}} (C_p)_{\text{H}_2\text{O}}\, dT\right]\left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m}\right)$$

La capacidad calorífica aproximada del agua líquida es 1 Btu/(lb_m·°F).

- 0.40 lb_m H_2SO_4(77°F) + 0.60 lb_m H_2O (77°F) $\rightarrow$ 1.0 lb_m H_2SO_4 solución (ac, 77°F)

$$\Delta H_2(\text{Btu}) = (0.40\ \text{lb}_m\ \text{H}_2\text{SO}_4)\left[\Delta \hat{H}_s\left(77°\text{F}, r = 8.2\frac{\text{lb-mol H}_2\text{O}}{\text{lb-mol H}_2\text{SO}_4}\right)\left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m\ \text{H}_2\text{SO}_4}\right)\right]$$

El calor de mezcla se puede determinar mediante los datos de la tabla B.11 como −279 Btu/lb_m H_2SO_4.

- 1.0 lb_m H_2SO_4 solución (ac, 77°F) $\rightarrow$ 1.0 lb_m H_2SO_4 solución (ac, 120°F)

$$\Delta H_3(\text{Btu}) = (1.0\ \text{lb}_m)\int_{77°\text{F}}^{120°\text{F}} (C_p)_{40\%\ \text{H}_2\text{SO}_4\ (\text{ac})}\, dT$$

La capacidad calorífica de la solución de ácido sulfúrico al 40% se acerca a 0.67 Btu/(lb_m·°F).[15]

- $$\hat{H}(40\%\ \text{H}_2\text{SO}_4, 120°\text{F}) = \frac{(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3)\ (\text{Btu})}{1.0\ \text{lb}_m\ \text{solución}} \approx \boxed{-56\ \text{Btu/lb}_m}$$

(Verifique que éste sea el valor que se muestra en la figura 8.5-1.)

Si se hubiera elegido cualquier otra temperatura de referencia distinta de 77°F para el ácido sulfúrico, se habría incluido otro paso en el cual se llevara al H_2SO_4 de T_{ref} hasta 77°F antes de mezclar.

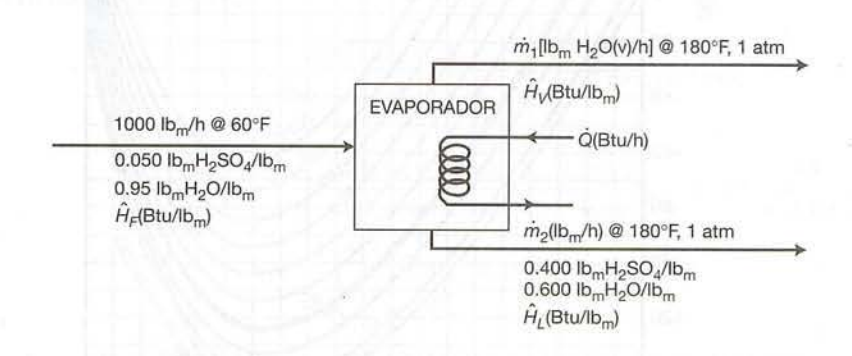
Una vez que alguien se ha tomado la molestia de preparar un diagrama de entalpia-concentración como el de la figura 8.5-1, los cálculos de balance de energía se simplifican bastante, como se muestra en el ejemplo 8.5-2.

EJEMPLO 8.5-2

Concentración de una solución acuosa de H_2SO_4

Una solución al 5.0% por peso de H_2SO_4 a 60°F se concentrará al 40.0% por peso evaporando el agua. La solución concentrada y el vapor de agua emergen del evaporador a 180°F y 1 atm. Calcule la velocidad a la cual se debe transferir calor al evaporador para procesar 1000 lb_m/h de la solución de alimentación.

Base: velocidad dada de alimentación de solución al 5%



Balance de H_2SO_4 $\quad (0.050)(1000)\text{lb}_m/\text{h} = 0.400\dot{m}_2 \Longrightarrow \dot{m}_2 = 125\ \text{lb}_m/\text{h}$

Balance total de masa $\quad 1000\ \text{lb}_m/\text{h} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \xrightarrow{\dot{m}_2 = 125\ \text{lb}_m/\text{h}} \dot{m}_1 = 875\ \text{lb}_m/\text{h}$

[15] R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, p. 2-184.

Estados de referencia para el balance de energía H_2O(l, 32°F), H_2SO_4(l, 77°F)

De la figura 8.5-1:

$$\hat{H}_F = 10 \text{ Btu/lb}_m \quad (5\% \ H_2SO_4 \text{ a } 60°F)$$
$$\hat{H}_L = -17 \text{ Btu/lb}_m \ (40\% \ H_2SO_4 \text{ a } 180°F)$$

La entalpia del vapor de agua a 180°F y 1 atm en relación con agua líquida a 32°F puede obtenerse de las tablas de vapor del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 5) como

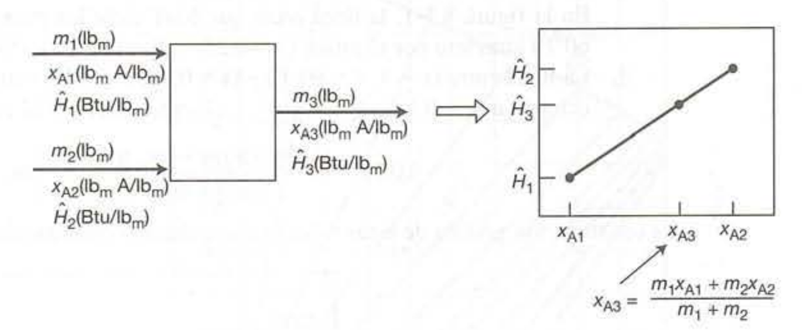
$$\hat{H}_v = 1138 \text{ Btu/lb}_m$$

Balance de energía

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{m}_1\hat{H}_v + \dot{m}_2\hat{H}_L - (1000 \text{ lb}_m/\text{h})\hat{H}_F$$
$$= [(875)(1138) + (125)(-17) - (1000)(10)] \text{ Btu/h}$$
$$= \boxed{984{,}000 \text{ Btu/h}}$$

Compare la facilidad de estos cálculos con los del ejemplo 8.5-1. Contar con el diagrama de entalpia-concentración elimina la necesidad de todos los pasos hipotéticos de calentamiento, enfriamiento y mezcla isotérmica que se requerirían en forma normal para evaluar el cambio total de entalpia del proceso.

Los *procesos adiabáticos de mezcla* son muy simples de analizar cuando se dispone de un diagrama $\hat{H}$-x. Supongamos que x_A es la fracción másica de A en una mezcla de dos especies, A y B, y que una masa m_1 de Solución 1 ($x_{A1}, \hat{H}_1$) se mezcla en forma adiabática con una masa m_2 de Solución 2 ($x_{A2}, \hat{H}_2$). Demostraremos que la condición de la mezcla producida ($x_{A3}, \hat{H}_3$) se encuentra sobre una línea recta sobre el diagrama $\hat{H}$-x entre los puntos que corresponden a las condiciones de la corriente de alimentación.



Para probar este resultado, se escribe el balance total de masa, un balance de materia para la especie A y un balance de energía ($\Delta H = 0$ para este proceso intermitente a presión constante):

Balance total de masa: $$m_1 + m_2 = m_3 \quad \textbf{(a)}$$

Balance de A: $$m_1x_{A1} + m_2x_{A2} = m_3x_{A3} \quad \textbf{(b)}$$

$\Downarrow$ Sustituyendo m_3 del inciso (a), y reordenando

$$m_1(x_{A3} - x_{A1}) = m_2(x_{A2} - x_{A3}) \quad \textbf{(c)}$$

Balance de energía: $$\Delta H = m_3\hat{H}_3 - m_1\hat{H}_1 - m_2\hat{H}_2 = 0$$

$\Downarrow$ Sustituyendo m_3 del inciso (a), y reordenando

$$m_1(\hat{H}_3 - \hat{H}_1) = m_2(\hat{H}_2 - \hat{H}_3) \quad \textbf{(d)}$$

Dividiendo (d) entre (c) se obtiene

$$\frac{\hat{H}_3 - \hat{H}_1}{x_{A3} - x_{A1}} = \frac{\hat{H}_2 - \hat{H}_3}{x_{A2} - x_{A3}} \quad \textbf{(e)}$$

Como la pendiente del segmento de línea de ($x_{A1}, \hat{H}_1$) a ($x_{A3}, \hat{H}_3$) (el lado izquierdo de esta ecuación) es igual a la pendiente del segmento de ($x_{A3}, \hat{H}_3$) a ($x_{A2}, \hat{H}_2$) (el lado derecho) y los segmentos tienen un

punto en común, los tres puntos deben encontrarse sobre una línea recta. El valor de x_{A3} puede calcularse a partir de las ecuaciones (a) y (b):

$$x_{A3} = \frac{m_1 x_{A1} + m_2 x_{A2}}{m_1 + m_2} \quad \textbf{(8.5-3)}$$

Se deduce que si dos soluciones de alimentación, de masas y composiciones conocidas (m_i, x_i, $i = 1, 2$), se mezclan adiabáticamente y se cuenta con un diagrama $\hat{H}$-x, se puede (i) calcular x_3 para la mezcla producida a partir de la ecuación 8.5-3, (ii) dibujar una línea sobre el diagrama conectando los puntos correspondientes a las dos alimentaciones, y (iii) leer la entalpia y la temperatura de la mezcla producida partiendo del punto sobre la línea de conexión para el cual $x = x_3$.

EJEMPLO 8.5-3 ***Mezcla adiabática***

Agua pura a 60°F se mezcla con 100 g de una solución acuosa de H_2SO_4 al 80% por peso, que también está a 60°F. El recipiente de mezcla está lo bastante aislado para considerarlo adiabático.

1. Si se mezclan 250 g de H_2O con el ácido, ¿cuál será la temperatura final de la solución?
2. ¿Qué temperatura máxima puede alcanzar la solución y cuánta agua se debe agregar para lograrla?

SOLUCIÓN

1. Por la ecuación 8.5-3, la fracción másica de H_2SO_4 en la solución de producto es

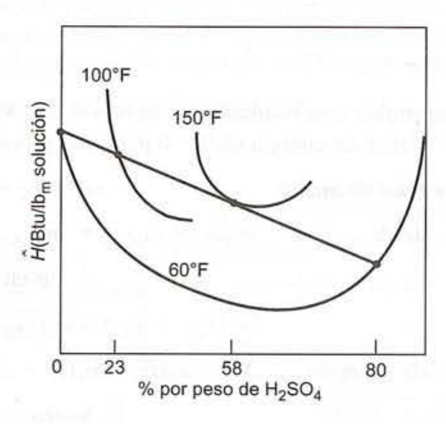
$$x_p = \frac{[(100)(0.80) + (250)(0)]\text{g H}_2\text{SO}_4}{(100+250)\text{g}} = 0.23\text{g H}_2\text{SO}_4 / \text{g}$$

En la figura 8.5-1, la línea recta que pasa entre los puntos ($x = 0$, $T = 60$°F) y ($x = 0.80$, $T =$ 60°F) atraviesa por el punto ($x = 0.23$, $\boxed{T \approx 100°\text{F}}$). (Verifique este resultado.)

2. La línea entre ($x = 0$, $T = 60$°F) y ($x = 0.80$, $T = 60$°F) atraviesa por un máximo de temperatura cercano a ($x \approx 0.58$, $\boxed{T \approx 150°\text{F}}$). (*Verifíquelo.*) Por la ecuación 8.5-3,

$$0.58 = \frac{(100)(0.80)\text{g} + (m_w)(0)}{100\text{g} + m_w} \Rightarrow \boxed{m_w = 38 \text{ g H}_2\text{O}}$$

La construcción gráfica de estas soluciones se ilustra continuación:



AUTOEVALUACIÓN Utilice la figura 8.5-1 para responder a las siguientes preguntas.

1. ¿Cuál es la entalpia específica del H_2SO_4 al 80% por peso (ac, 110°F) en relación con H_2SO_4 puro a 77°F y agua pura a 32°F?
2. Las intersecciones de las isotermas del 100% por peso de la figura 8.5-1 son difíciles de leer. ¿Cuál isoterma debe tener una intersección a 0 Btu/lb$_m$? (Su respuesta debe ser una temperatura.)

3. Agua pura a 32°F se utiliza para diluir una solución de H_2SO_4 al 90% por peso (ac, 32°F). Estime la temperatura máxima que la solución de producto puede alcanzar y la concentración del ácido sulfúrico (% por peso) de esta solución.
4. Estime (a) la entalpia específica de una solución de H_2SO_4 al 30% por peso (ac, 77°F), y (b) la entalpia específica de una solución al 30% por peso que se obtiene por la mezcla adiabática de agua pura a 77°F con ácido sulfúrico puro a 77°F. ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre estas dos entalpias?

8.5d Uso de los diagramas de entalpia-concentración para cálculos de equilibrio vapor-líquido

Los diagramas de entalpia-concentración son de particular utilidad para sistemas de dos componentes en los cuales las fases líquida y de vapor están en equilibrio. La regla de las fases de Gibbs (ecuación 6.2-1) especifica que tal sistema tiene $(2 + 2 - 2) = 2$ grados de libertad. Si, como antes, fijamos la presión del sistema especificando entonces sólo una variable intensiva adicional —la temperatura del sistema o la fracción másica o molar de cualquiera de los componentes en cualquiera de las fases—, se fijan los valores de todas las demás variables intensivas de ambas fases. La figura 8.5-2 muestra un diagrama $\hat{H}$-x para el sistema amoniaco-agua a 1 atm.

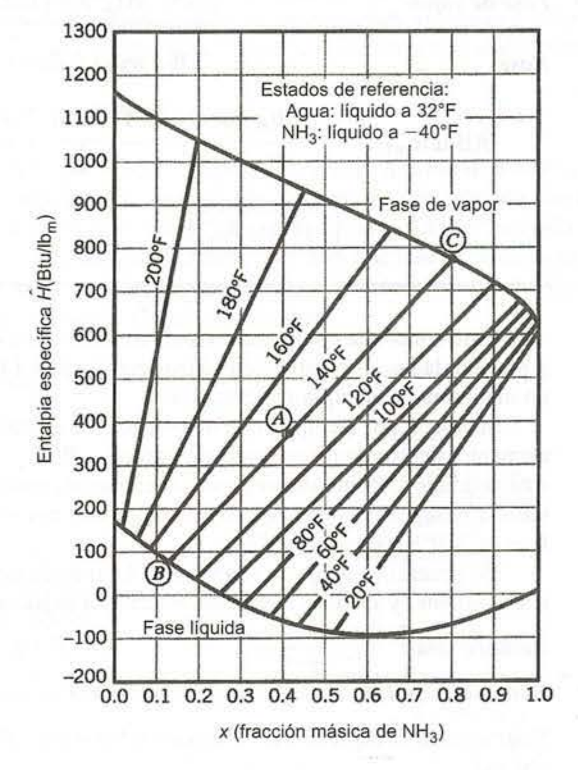


Figura 8.5-2 Diagrama de entalpia-concentración para el sistema amoniaco-agua a 1 atm. (De G. G. Brown y cols., *Unit Operations*, © 1950, figura 551. Reproducido con autorización de John Wiley & Sons.)

En las dos curvas de esta figura aparecen las entalpias específicas de soluciones acuosas y de mezclas gaseosas de amoniaco y agua.

Supongamos que se especifica que la fracción másica de amoniaco en una solución líquida de NH_3 y H_2O a 1 atm es 0.25. Según la regla de las fases, la temperatura del sistema y la fracción másica de NH_3 en la fase de vapor se determinan de manera única por estas especificaciones. (*Verifíquelo.*) Por tanto, se puede dibujar una **línea de enlace** en el diagrama de entalpia-concentración partiendo de $x = 0.25$ sobre la curva de fase líquida hasta el punto correspondiente en la curva de fase vapor que está en $y = 0.95$, y la línea

de enlace puede marcarse con la temperatura correspondiente, 100°F. La figura 8.5-2 muestra varias líneas de enlace construidas de este modo; una vez dibujadas, dichas líneas pueden emplearse para determinar la composición en el equilibrio y la entalpia específica de cada fase a una temperatura específica.

EJEMPLO 8.5-4 ***Uso del diagrama de entalpia-concentración para un sistema de dos fases***

Una solución acuosa de amoniaco está en equilibrio con una fase de vapor en un sistema cerrado a 160°F y 1 atm. La fase líquida constituye 95% de la masa total del contenido del sistema. Use la figura 8.5-2 para determinar el porcentaje por peso de NH_3 en cada fase y la entalpia del sistema por masa unitaria del contenido del sistema.

SOLUCIÓN Las fracciones de masa del amoniaco y las entalpias específicas de cada fase pueden leerse a partir de las intersecciones de la línea de enlace de 160°F con las curvas de equilibrio de vapor y líquido en la figura 8.5-2.

Fase líquida 8% NH_3, 92% H_2O ; $\hat{H}_L = 110$ Btu/lb$_m$

Fase de vapor 64% NH_3, 36% H_2O ; $\hat{H}_V = 855$ Btu/lb$_m$

Base 1 lb$_m$ masa total $\Longrightarrow$ 0.95 lb$_m$ líquido, 0.05 lb$_m$ vapor

$$\hat{H}(\text{Btu/lb}_m) = \frac{0.95\ \text{lb}_m\ \text{líquido}}{\text{lb}_m}\left|\frac{110\ \text{Btu}}{\text{lb}_m}\right. + \frac{0.05\ \text{lb}_m\ \text{vapor}}{\text{lb}_m}\left|\frac{855\ \text{Btu}}{\text{lb}_m}\right.$$

$$= \boxed{147\ \text{Btu/lb}_m}$$

Si se conoce la composición total de un sistema de dos fases y dos componentes a una temperatura y presión dadas, es posible determinar con facilidad la fracción líquida o de vapor del sistema mediante un diagrama de entalpia-concentración.

Suponga, por ejemplo, que una mezcla de amoniaco y agua que contiene 40% de NH_3 por masa, se encuentra dentro de un recipiente cerrado a 140°F y 1 atm. El punto *A* de la figura 8.5-2 corresponde a esta condición. Como dicho punto se encuentra entre las curvas de equilibrio de vapor y de líquido, la mezcla se separa en dos fases cuyas composiciones pueden encontrarse en los extremos de la línea de enlace de 140°F (puntos *B* y *C*).

En general, si *F*, *L* y *V* son la masa total de la mezcla y las masas de la fase líquida y de vapor, respectivamente, y x_F, x_L y x_V son las fracciones másicas correspondientes de NH_3, se tiene que

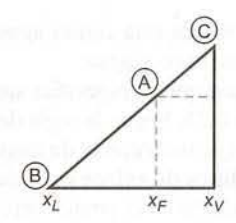
Balance total: $$F = L + V \tag{8.5-4}$$

Balance de NH_3: $$x_F F = x_L L + x_V V \tag{8.5-5}$$

Sustituyendo la expresión de la ecuación 8.5-4 para *F* en la ecuación 8.5-5 y reordenando el resultado se obtiene

$$\frac{L}{V} = \frac{x_V - x_F}{x_F - x_L} \tag{8.5-6}$$

La línea de enlace en cuestión tiene la siguiente apariencia:



Basándose en las propiedades de los triángulos semejantes, el lado derecho de la ecuación 8.5-6 es igual a la proporción de las distancias $\overline{AC}/\overline{AB}$. De este modo, hemos probado la siguiente regla general: si A, B y C son puntos sobre una línea de enlace que corresponden a la mezcla total, las fases líquida y de vapor, respectivamente, y si F, L y V son las masas correspondientes, entonces la relación de masa de líquido respecto a la masa de vapor es

$$\frac{L}{V} = \frac{x_V - x_F}{x_F - x_L} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} \tag{8.5-7}$$

Ésta es la *regla de la palanca*. Asimismo, no es difícil probar que las fracciones másicas de las fases líquida y de vapor son

$$\frac{L}{F} = \frac{x_V - x_F}{x_V - x_L} = \frac{\overline{AC}}{\overline{BC}} \tag{8.5-8}$$

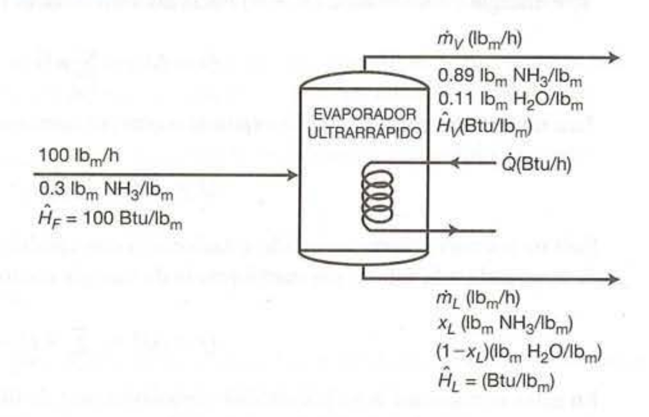
$$\frac{V}{F} = \frac{x_F - x_L}{x_V - x_L} = \frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} \tag{8.5-9}$$

Una vez que localice la mezcla total sobre el diagrama, partiendo de un conjunto específico de condiciones de alimentación, le será fácil determinar las composiciones, entalpias y proporciones relativas de cada fase, cuyo cálculo le tomaría mucho más tiempo si no contara con el diagrama.

EJEMPLO 8.5-5 ***Vaporización instantánea en el equilibrio***

Una solución de NH_3 al 30% por peso a 100 psia se alimenta a razón de 100 lb_m/h a un tanque en el cual la presión es 1 atm. La entalpia de la solución de alimentación en relación con las condiciones de referencia empleadas para construir la figura 8.5-2 es 100 Btu/lb_m. La composición del vapor debe ser 89% por peso de NH_3. Determine la temperatura de la corriente que sale del tanque, la fracción másica de NH_3 en el producto líquido, las velocidades de flujo de las corrientes de producto líquido y de vapor, y la velocidad a la cual se debe transferir calor al vaporizador.

SOLUCIÓN ***Base: 100 lb_m/h de alimentación***



De la figura 8.5-2,

$$x_V = 0.89 \text{ lb}_m \text{ NH}_3/\text{lb}_m$$

$$\boxed{T = 120°\text{F}}$$

$$\boxed{x_L = 0.185 \text{ lb}_m \text{ NH}_3/\text{lb}_m}$$

$$\hat{H}_V = 728 \text{ Btu/lb}_m$$

$$\hat{H}_L = 45 \text{ Btu/lb}_m$$

De la ecuación 8.5-8

$$\frac{\dot{m}_L}{100 \text{ lb}_m/\text{h}} = \frac{x_V - x_F}{x_V - x_L}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_L = (100 \text{ lb}_m/\text{h})\frac{0.89 - 0.30}{0.89 - 0.185} = \boxed{84 \text{ lb}_m/\text{h de producto líquido}}$$

$$\dot{m}_V = (100 - 84)\text{lb}_m/\text{h} = \boxed{16 \text{ lb}_m/\text{h de producto en vapor}}$$

Balance de energía $\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{m}_V\hat{H}_V + \dot{m}_L\hat{H}_L - 100\,\hat{H}_F$

$$= [(16)(728) + (84)(45) - (100)(100)] \text{ Btu/h} = \boxed{5400 \text{ Btu/h}}$$

AUTOEVALUACIÓN Utilice la figura 8.5-2 para realizar los siguientes cálculos.

1. Estime (a) la temperatura a la cual la fracción másica de NH_3 en la fase de vapor de un sistema bifásico es igual a 0.85, y (b) la fracción másica correspondiente de NH_3 en la fase líquida.
2. ¿Cuál es el calor de vaporización del NH_3 en su punto de ebullición normal?
3. Si una mezcla de NH_3-H_2O cuya composición total es 50% de NH_3−50% de H_2O se encuentra en equilibrio a 120°F, ¿qué fracción de la mezcla es vapor?

8.6 RESUMEN

El balance integral de energía (la primera ley de la termodinámica) para un sistema cerrado a volumen constante donde no se producen cambios de energía cinética o potencial ($\Delta E_k = 0$, $\Delta E_p = 0$) ni se transfiere energía como trabajo ($W = 0$) hacia adentro o hacia fuera del sistema, es

$$Q = \Delta U = \sum_{\text{final}} n_i\hat{U}_i - \sum_{\text{inicial}} n_i\hat{U}_i$$

Para un sistema cerrado que se expande o contrae contra una presión externa constante, el balance es

$$Q = \Delta H = \sum_{\text{final}} n_i\hat{H}_i - \sum_{\text{inicial}} n_i\hat{H}_i$$

Para un sistema abierto en estado estacionario con cambios de energía cinética y potencial despreciables de la entrada a la salida, sin transferencia de energía como trabajo de flecha, el balance es

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\hat{H}_i$$

En estas ecuaciones, n es la cantidad (masa o moles) de una especie en uno de los estados inicial o final del proceso, $\dot{n}$ es la velocidad de flujo (másico o molar) de una especie en una corriente continua que entra o sale del proceso, y $\hat{U}$ y $\hat{H}$ son, cada una, la energía interna específica y la entalpia específica de una especie en un estado de proceso en relación con un estado de referencia específico para la misma especie.

Este capítulo presenta fórmulas y métodos para evaluar $\hat{U}$ y $\hat{H}$ (y, por tanto, ΔU, ΔH y $\Delta\dot{H}$) cuando no se tienen a la mano tablas de energías internas y entalpias. El siguiente es el proceso general:

1. Elija un estado de referencia (fase, temperatura y presión) para cada especie que participa en el proceso.
2. Elija una trayectoria desde el estado de referencia hasta cada estado inicial o final del proceso (o entrada y salida) para cada especie, y evalúe $\hat{U}_i$ (o $\hat{H}_i$) como $\Delta\hat{U}$ (o $\Delta\hat{H}$) para la transición desde el estado de referencia hasta el de proceso.

3. Una vez que determine de este modo todos los valores $\hat{U}_i$ (o todos los de $\hat{H}_i$), y todos los valores n_i (o los de $\dot{n}_i$) a partir de balances de materia, densidades o ecuaciones de estado, y relaciones de equilibrio de fase, calcule ΔU, ΔH o $\Delta \dot{H}$ y sustituya el resultado en el balance de energía para determinar la variable desconocida (que por lo general es el calor, Q, o la velocidad de transferencia de calor, ($\dot{Q}$).

Los siguientes son aspectos relacionados con la instrumentación de este procedimiento para diversos tipos de procesos.

- Los cálculos de balance de energía para un sistema (una unidad de proceso o una combinación de unidades) se organizan de manera conveniente construyendo una *tabla de energía interna de entrada-salida (o tabla de entalpias)*. La tabla presenta n (o $\dot{n}$) y $\hat{U}$ (o $\hat{H}$) para cada especie en cada estado (fase, temperatura, presión) en que dicha especie se encuentra en las corrientes de proceso. Una vez que se determinan todos estos valores de las variables y se insertan en la tabla, la evaluación subsecuente de ΔU, ΔH o $\Delta \dot{H}$ es directa.
- El hecho de que la energía interna y la entalpia sean *propiedades de estado* significa que se puede elegir cualquier trayectoria conveniente de proceso desde el estado de referencia hasta el de proceso, incluso si el proceso real se lleva a cabo por una trayectoria distinta. Por lo regular, debe elegir una trayectoria que le permita emplear las capacidades caloríficas, temperaturas de transición de fase y los calores latentes tabulados en alguna referencia disponible (como este libro).
- *Cambios de presión a temperatura constante*. Para especies sometidas a un cambio isotérmico de presión, ΔP,

  $\Delta \hat{U} \approx 0$ para sólidos, líquidos y gases casi ideales. Para gases ideales, $\Delta \hat{U} = 0$.

  $\Delta \hat{H} \approx \hat{V}\Delta P$ para sólidos y líquidos, donde $\hat{V}$ es (probablemente constante) el volumen específico del sólido o del líquido.

  $\Delta \hat{H} \approx 0$ para gases casi ideales o cambios de presión moderados pequeños (del orden de algunas atmósferas). Para gases ideales, $\Delta \hat{H} = 0$.

  Si los gases están en condiciones donde se alejan mucho de la idealidad o si se someten a cambios de presión grandes, debe usar tablas de propiedades termodinámicas (como las de vapor para el agua) o correlaciones termodinámicas que están fuera del alcance del presente libro para determinar $\Delta \hat{U}$ o $\Delta \hat{H}$.
- *Cambios de temperatura*. La energía interna específica de una especie aumenta al incrementarse la temperatura. Si una especie se calienta a volumen constante y se grafica $\hat{U}$ contra T, la pendiente de la curva resultante es la *capacidad calorífica a volumen constante* de dicha especie, $C_v(T)$, o $C_v = (\partial \hat{U}/\partial T)_{\hat{V}\text{constante}}$. Cuando una especie experimenta un cambio de temperatura de T_1 a T_2 sin cambio de fase,

$$\Delta \hat{U} \approx \int_{T_1}^{T_2} C_v(T)\, dT$$

  Esta ecuación es

  (a) exacta para un gas ideal, aunque $\hat{V}$ cambie durante el proceso de calentamiento o enfriamiento. (Para un gas ideal, $\hat{U}$ no depende de $\hat{V}$.)
  (b) una buena aproximación para un sólido o un líquido.
  (c) válida para un gas no ideal sólo si $\hat{V}$ es constante.

- La entalpia específica de una especie ($\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$) también aumenta al elevarse la temperatura. Si una especie se calienta a presión constante y se grafica $\hat{H}$ contra T, la pendiente de la curva resultante es la *capacidad calorífica a presión constante de la especie*, $C_p(T)$, o $C_p = (\partial \hat{H}/\partial T)_{P\text{constante}}$. Se deduce que si un gas sufre un cambio de temperatura de T_1 a T_2, con o sin un cambio concurrente de presión,

$$\Delta \hat{H} \approx \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\, dT$$

Esta ecuación es

(a) exacta para un gas ideal, aunque P cambie durante el proceso de calentamiento o enfriamiento. (Para un gas ideal, $\hat{H}$ no depende de P.)
(b) válida para un gas no ideal sólo si P es constante.

Si un líquido o un sólido sufre un cambio de temperatura de T_1 a T_2 y un cambio de presión simultáneo, ΔP, entonces

$$\Delta \hat{H} \approx \hat{V}\Delta P + \int_{T_1}^{T_2} C_p\,(T)\,dT$$

- La tabla B.2 da una lista de los coeficientes de expresiones polinomiales para $C_p(T)$[kJ/(mol·°C)] a $P = 1$ atm. Estas expresiones deben ser exactas para sólidos, líquidos y gases ideales a cualquier presión y para gases no ideales sólo a 1 atm.
- Para determinar una expresión o valor de $C_v(T)$ a partir de una expresión conocida o valor de $C_p(T)$, use nada más una de las siguientes relaciones:

  Líquidos y sólidos: $C_v \approx C_p$

  Gases ideales: $C_v = C_p - R$

  donde R es la constante de los gases. Como la unidad de grados en el denominador de la capacidad calorífica es un intervalo de temperatura, R se puede restar en forma directa de las expresiones para C_p en la tabla B.2.
- La capacidad calorífica de un sólido o un líquido se puede estimar en ausencia de datos tabulados mediante la *regla de Kopp* (sección 8.3c).
- Si sólo se dispone de valores tabulados de C_p o C_v a temperaturas discretas, será necesario evaluar las integrales de las expresiones para $\Delta\hat{U}$ y $\Delta\hat{H}$ mediante una *integración numérica*, empleando fórmulas como las que se dan en el Apéndice A.3.
- *Cambios de fase a temperatura y presión constantes*. Los *calores latentes* son cambios de la entalpia específica asociados con cambios de fase a T y P constantes. Por ejemplo, el *calor latente de fusión* (o de manera más común, *calor de fusión*), $\Delta\hat{H}_m(T, P)$, es el cambio de entalpia para el proceso en el cual un sólido a temperatura T y presión P se transforma en líquido a las mismas temperatura y presión, y el *calor de vaporización*, $\Delta\hat{H}_v(T, P)$, es $\Delta\hat{H}$ para el proceso en el cual un líquido a T y P se transforma en vapor a las mismas T y P.
- La tabla B.1 da una lista de los *calores estándar de fusión y de vaporización* para diversas especies, o $\Delta\hat{H}_m$ y $\Delta\hat{H}_v$ a las temperaturas de fusión y ebullición normales (P = 1 atm), que también aparecen en la tabla B.1. Cuando no se dispone de datos de calor latente para una especie, es posible estimar $\Delta\hat{H}_m$ y $\Delta\hat{H}_v$ mediante las fórmulas dadas en la sección 8.4b.
- Puede aplicar las fórmulas dadas antes para determinar la entalpia específica de cualquier especie en un estado en relación con dicha especie en cualquier otro estado. Por ejemplo, si desea calcular $\hat{H}$ para vapor de benceno a 300°C y 15 atm en relación con el benceno sólido en un estado de referencia de −20°C y 1 atm, realizaría los siguientes pasos:

1. Calentar el sólido desde la temperatura de referencia (−20°C) hasta su punto normal de fusión T_{pf} que, según la tabla B.1, es 5.53°C.

$$\Delta\hat{H}_1 = \int_{0°C}^{5.53°C} (C_p)_{\text{sólido}}\,dT$$

La tabla B.2 no menciona el valor $(C_p)_{\text{sólido}}$, así que debe buscarlo en otra parte o estimarlo mediante la regla de Kopp. Esta última da una aproximación burda, pero en este caso es muy razonable aplicarla, considerando lo poco que este paso contribuirá al cambio total de la entalpia.

2. Fundir el sólido a $T_{pf} \cdot \Delta\hat{H}_2 = \Delta\hat{H}_m(5.53°C)$ que, según la tabla B.1, es 9.837 kJ/mol.

3. Calentar el sólido de T_{pf} hasta su punto de ebullición normal, T_{peb}, que según la tabla B.1 es 80.10°C.

$$\Delta\hat{H}_3 = \int_{5.53°C}^{80.1°C} (C_p)_{\text{líquido}}\,dT$$

La tabla B.2 da una fórmula polinomial para $(C_p)_{\text{líquido}}$. Como es aplicable a T expresado en unidades Kelvin, las unidades de la integral deben cambiarse a sus equivalentes en Kelvin.

4. Vaporizar el líquido a $T_{\text{peb}} \cdot \Delta\hat{H}_4 = \Delta\hat{H}_v(80.1°C)$ que, según la tabla B.1, es 30.765 kJ/mol.
5. Calentar el vapor de T_{peb} a 300°C.

$$\Delta\hat{H}_5 = \int_{80.1°C}^{300°C} (C_p)_{\text{vapor}}\, dT$$

En la tabla B.2 se da una fórmula para $(C_p)_{\text{vapor}}$.

6. Llevar el vapor de 1 atm a 15 atm a 300°C; $\Delta\hat{H}_6 \approx 0$ siempre y cuando el vapor se comporte como gas ideal, lo cual debe suceder a esta temperatura tan alta.
7. Para calcular la entalpia específica deseada, se suman los cambios de entalpia para cada uno de los pasos anteriores.

- El *diagrama psicrométrico* (o *de humedad*) contiene valores de numerosas variables de proceso para sistemas de aire-vapor de agua a 1 atm. Los valores que aparecen en el diagrama incluyen la *temperatura de bulbo seco* (la temperatura que se mide mediante los instrumentos comunes para determinar temperatura), el *contenido de humedad* o la *humedad absoluta* (relación de masa del vapor de agua respecto del aire seco), la *humedad relativa*, *el volumen húmedo* (volumen por masa de aire seco), la *temperatura de bulbo húmedo* (lectura de temperatura en un termómetro cuyo bulbo está envuelto con una mecha saturada con agua e inmerso en una corriente de aire húmedo) y la *entalpia por masa de aire seco*. Si conoce los valores de dos variables cualesquiera de éstas para el aire húmedo a presión de 1 atm o cercana a ella, puede emplear el diagrama para determinar los valores de las otras cuatro, lo cual simplifica de manera considerable los cálculos de balance de materia y energía.
- En las operaciones de *enfriamiento adiabático*, una corriente de gas tibio se pone en contacto con una corriente de líquido frío, lo cual enfría al gas y parte del líquido se evapora. Si (a) el gas es aire seco o húmedo, el líquido es agua y el proceso se lleva a cabo a una presión cercana a 1 atm, (b) el proceso es adiabático, (c) las capacidades caloríficas del agua líquida, el vapor de agua y el aire pueden considerarse constantes en el rango de temperatura del proceso, y (d) los cambios de entalpia asociados con los cambios de temperatura de líquido pueden despreciarse, entonces el estado final del aire se encontrará sobre la misma línea de temperatura de bulbo húmedo que el estado del aire de entrada sobre el diagrama psicrométrico.
- El cambio de entalpia conocido como *calor de mezcla* o *calor de solución* se asocia con la mezcla de ciertos líquidos (como ácidos y agua) y la solución de algunos gases o sólidos en un solvente líquido a una temperatura y presión dadas. Una solución *ideal* es aquella para la cual el calor de mezcla o solución es despreciable, de modo que la entalpia de la solución es la suma de las entalpias de los componentes puros de ésta a las mismas temperatura y presión. Todas las mezclas de gases son ideales, igual que las mezclas de compuestos líquidos de estructuras similares (como benceno, tolueno y xileno). La tabla B.11 da los calores de mezcla a 25°C y 1 atm para soluciones de ácido sulfúrico acuoso y los calores de solución a las mismas temperatura y presión para soluciones acuosas de HCl(g) (ácido clorhídrico) y NaOH(s) (sosa cáustica).
- Para realizar los cálculos de balance de energía en procesos que incluyan soluciones no ideales, tome como referencia los componentes puros a 25°C. Para determinar la entalpia específica de una solución de alimentación o de producto, búsquela en un diagrama de *entalpia-concentración*, si dispone de él (p. ej., la figura 8.5-1 para soluciones de ácido sulfúrico, o la figura 8.5-2 para soluciones de amoniaco acuoso). De otra forma, prepare la solución a 25°C[$\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_s(25°C)$] y caliéntela o enfríela hacia el estado en que se encuentra en el proceso ($\Delta\hat{H} = \int_{25°C}^{T} C_p\, dT$). Para efectuar este último paso, busque los datos de capacidad calorífica para la solución o (para soluciones diluidas) suponga que la capacidad calorífica es la del solvente puro.

PROBLEMAS

8.1. La energía interna específica del vapor de formaldehído (HCHO) a 1 atm y temperaturas moderadas, está dada por la fórmula

$$\hat{U}(\text{J/mol}) = 25.96T + 0.02134T^2$$

donde T se da en °C.

(a) Calcule las energías internas específicas del vapor de formaldehído a 0°C y 100°C. ¿Qué temperatura de referencia se empleó para generar la expresión dada para $\hat{U}$?

(b) El valor de $\hat{U}$ calculado a 100°C no es el valor verdadero para la energía interna específica del vapor de formaldehído en esta condición. ¿Por qué no? (*Sugerencia:* consulte la sección 7.5a.) Describa en pocas palabras el significado físico de la cantidad calculada.

(c) Use la ecuación de balance de energía para un sistema cerrado para calcular el calor (J) necesario para aumentar la temperatura de 3.0 mol de HCHO a volumen constante desde 0°C hasta 100°C. Señale todas las suposiciones que hizo.

(d) Basándose en la definición de capacidad calorífica a volumen constante, derive una fórmula para $C_v(T)$[J/mol·°C]. Después, utilice esta fórmula y la ecuación 8.3-6 para calcular el calor (J) que se requiere para elevar la temperatura de 3.0 mol de HCHO(v) a volumen constante, de 0°C a 100°C. [Debe obtener el mismo resultado que en el inciso (c).]

8.2. La capacidad calorífica a presión constante del cianuro de hidrógeno está dada por la expresión

$$C_p[\text{J/(mol·°C)}] = 35.3 + 0.0291T(\text{°C})$$

(a) Escriba una expresión para la capacidad calorífica a volumen constante del HCN, suponiendo que se comporta como gas ideal.

(b) Calcule $\Delta\hat{H}$ (J/mol) para el proceso a presión constante

$$\text{HCN(v, 25°C, 0.80 atm)} \rightarrow \text{HCN(v, 100°C, 0.80 atm)}$$

(c) Calcule $\Delta\hat{U}$(J/mol) para el proceso a volumen constante

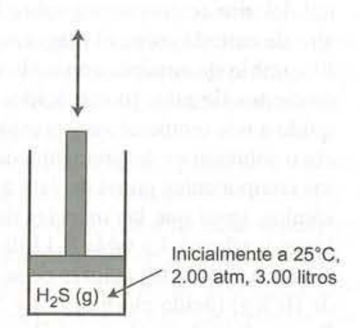
$$\text{HCN(v, 25°C, 50 m}^3\text{/kmol)} \rightarrow \text{HCN(v,100°C, 50 m}^3\text{/kmol)}$$

(d) Si el proceso del inciso (b) se llevara a cabo de manera tal que tanto la presión inicial como la final fueran de 0.80 atm, aunque ésta variara durante el calentamiento, el valor de $\Delta\hat{H}$ seguiría siendo el que calculó suponiendo presión constante. ¿Por qué?

8.3. La capacidad calorífica a volumen constante del disulfuro de hidrógeno a presiones bajas es

$$C_v[\text{kJ/(mol·°C)}] = 0.0252 + 1.547 \times 10^{-5}T - 3.012 \times 10^{-9}T^2$$

donde T se da en °C. Una cantidad de H_2S se mantiene en un cilindro con un pistón a temperatura inicial de 25°C, a presión de 2.00 atm y volumen de 3.00 litros.



(a) Calcule el calor (kJ) necesario para aumentar la temperatura del gas de 25°C a 1000°C si el calentamiento se realiza a volumen constante (es decir, si el pistón no se mueve) reteniendo, en forma sucesiva, uno, dos y los tres términos de la fórmula de capacidad calorífica. (Vea el ejemplo 8.3-1). Determine los porcentajes de error en Q que resultan por retener sólo uno y dos términos de la fórmula de capacidad calorífica, suponiendo que la expresión completa da un resultado correcto.

(b) Para un sistema cerrado a presión constante con cambios insignificantes de energías cinética y potencial, la ecuación de balance de energía es $Q = \Delta H$. Utilice la ecuación 8.3-12 para determinar una expresión para la capacidad calorífica a presión constante (C_p) para el H_2S, suponiendo comportamiento de gas ideal. Después utilícela para calcular el calor (J) necesario para aumentar la temperatura del gas desde 25°C hasta 1000°C a presión constante. ¿Qué haría el pistón durante este proceso?

(c) ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los valores de Q calculados en los incisos (a) y (b)?

8.4. Use los datos de la tabla B.2 para calcular lo siguiente:

(a) La capacidad calorífica (C_p) del benceno líquido a 40°C.

(b) La capacidad calorífica a presión constante del vapor de benceno a 40°C.

(c) La capacidad calorífica a presión constante del carbón sólido a 40°C.
(d) $\Delta\hat{H}$(kJ/mol) para vapor de benceno que pasa de 40°C a 300°C.
(e) $\Delta\hat{H}$(kJ/mol) para carbón sólido que pasa de 40°C a 300°C.

8.5. Estime la entalpia específica del vapor (kJ/kg) a 350°C y 100 bar en relación con vapor a 100°C y 1 atm empleando:
(a) Las tablas de vapor.
(b) La tabla B.2 y suponiendo comportamiento ideal del gas.
¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los valores de $\hat{H}$ calculada por ambos métodos?

8.6. Calcule $\Delta\hat{H}$ para cada uno de los procesos siguientes. En cada caso, escriba de nuevo su resultado como la entalpia específica en relación a un estado de referencia. [La solución —que debe verificar— y el replanteamiento para el inciso (a) se dan como ilustración.] Suponga que las presiones del proceso son lo bastante bajas para considerar que $\hat{H}$ es independiente de la presión, de modo que pueden usarse las fórmulas de la tabla B.2 (que se aplican de manera estricta a 1 atm).
(a) CH_3COCH_3(l, 15°C) → CH_3COCH_3(l, 55°C).
Solución: $\boxed{\Delta\hat{H} = 5.180 \text{ kJ/mol}}$
La entalpia específica de la acetona líquida a 55°C en relación con la acetona líquida a 15°C es 5.180 kJ/mol.
(b) n-C_6H_{14}(l, 25°C) → n-C_6H_{14}(l, 80°C).
(c) n-C_6H_{14}(v, 500°C) → n-C_6H_{14}(v, 0°C). (Explique lo que ocurre con la entalpia específica del vapor de hexano a 500°C en relación con el vapor de hexano a 0°C y la entalpia específica del vapor de hexano a 0°C en relación con el vapor de hexano a 500°C.)

8.7. Las siguientes son dos fórmulas para la capacidad calorífica del CO:

$$C_p[\text{cal/(mol·°C)}] = 6.890 + 0.001436T(\text{°C})$$

$$C_p[\text{Btu/(lb-mol·°F)}] = 6.864 + 0.0007978T(\text{°F})$$

Comenzando por la primera fórmula, derive la segunda. (Recuerde la sección 2.5, y tenga presente que la unidad de temperatura en el denominador de C_p se refiere a un intervalo de temperaturas.)

8.8. La tabla B.2 da los valores de capacidad calorífica del etanol líquido a dos temperaturas. Utilice los valores tabulados para derivar una expresión lineal para $C_p(T)$; después use la expresión derivada y los datos de la tabla B.1 para calcular la velocidad de transferencia de calor (kW) que se requiere para llevar una corriente de etanol líquido que fluye a 55.0 L/s de 20°C hasta el punto de ebullición a 1 atm.

8.9. Cloro gaseoso a 100°C y 1 atm se calienta hasta 200°C.
(a) Calcule la alimentación de calor (kW) necesaria para calentar una corriente del gas que fluye a 5.0 kmol/s a presión constante.
(b) Calcule la alimentación de calor (kJ) requerida para aumentar la temperatura de 5.0 kmol de cloro en un recipiente rígido cerrado de 100°C y 1 atm a 200°C. (*Sugerencia:* evalúe $\Delta\hat{U}$ en forma directa a partir del resultado del primer cálculo, de modo que no tenga que hacer otra integración.) ¿Cuál es la importancia física de la diferencia numérica entre los valores calculados en los incisos (a) y (b)?
(c) Para lograr el calentamiento del inciso (b), ¿tendría que proporcionar al recipiente una cantidad de calor mayor que la calculada? ¿Por qué?

8.10. El calor necesario para elevar la temperatura de m (kg) de un líquido de T_1 a T_2 a presión constante es

$$Q = \Delta H = m \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\, dT \qquad (1)$$

En los cursos de física de preparatoria y de los primeros años de universidad, esta fórmula se da por lo general como

$$Q = mC_p\, \Delta T = mC_p(T_2 - T_1) \qquad (2)$$

(a) ¿Qué suposición sobre C_p es necesaria para pasar de la ecuación 1 a la 2?
(b) La capacidad calorífica (C_p) del n-hexano líquido se mide en un **calorímetro de bomba**. Un pequeño matraz de reacción (la bomba) se coloca en un recipiente bien aislado que contiene 2.00 L de n-C_6H_{14} líquido a T = 300 K. Una reacción de combustión que se sabe libera 16.73 kJ de calor se lleva a cabo en la bomba, se mide el aumento subsecuente de temperatura del sistema y se determina que es 3.10 K. En un experimento aparte, se determina que se requieren 6.14 kJ de calor para elevar 3.10 K la temperatura de todo el contenido del sistema con excepción del hexano. Emplee estos datos para estimar C_p[kJ/(mol·K)] para n-hexano líquido a $T \approx 300$ K, suponiendo que se cumple la condición necesaria para que la ecuación 2 sea válida. Compare su resultado con un valor tabulado.

8.11. Las capacidades caloríficas de una sustancia se definieron como

$$C_v = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_P$$

Utilice la relación de definición entre $\hat{H}$ y $\hat{U}$ y el hecho de que $\hat{H}$ y $\hat{U}$ para los gases ideales sólo son función de la temperatura para probar que $C_p = C_v + R$ para un gas ideal.

8.12. Ralph Rackstraw, su vecino, le dio una sorpresa a su esposa en enero instalando un *jacuzzi* en su patio trasero, mientras ella estaba de viaje de negocios. Desde luego que la soprendió, pero, en lugar de considerarlo agradable, se sintió horrorizada. "¿Te has vuelto loco, Ralph?" farfulló. "Costará una fortuna mantener caliente esta tina". "No seas tonta, Josefina", respondió él. "Sólo costará algunos centavos diarios, aun en lo peor del invierno". "No te creo, ¿y desde cuándo eres experto en esto?". "Te garantizo que costará muy poco, y tampoco veo que tengas tu certificado de doctorado colgado en la pared de la cocina". Discutieron por un rato y después, recordando que usted es ingeniero químico, decidieron consultarlo. Usted les hizo algunas preguntas, efectuó diversas observaciones, convirtió todo a unidades métricas y llegó a los siguientes datos, todos correspondientes a una temperatura promedio a la intemperie cercana a 5°C.

- El *jacuzzi* contiene 1230 litros de agua.
- Rackstraw por lo general mantiene la temperatura del mismo a 29°C y la eleva a 40°C cuando planea usarlo, la mantiene a 40°C durante una hora y después la regresa a 29°C, cuando termina de usarlo.
- Durante el calentamiento, el agua requiere de casi tres horas para que su temperatura aumente de 29°C a 40°C. Cuando se deja de aplicar calor, el agua tarda ocho horas en regresar a 29°C.
- La electricidad cuesta 10 centavos por kilowatt-hora.

Considerando que la capacidad calorífica del contenido del *jacuzzi* es la del agua líquida pura, y despreciando la evaporación, responda lo siguiente:

(a) ¿Cuál es la velocidad promedio de pérdida de calor (kW) del agua de la tina hacia el aire exterior? (*Sugerencia:* considere el periodo durante el cual la temperatura del agua desciende de 40°C a 29°C.)

(b) ¿A qué velocidad promedio (kW) aporta energía al agua el calentador del *jacuzzi* durante el calentamiento? ¿Qué cantidad total de electricidad (kW·h) debe suministrar el calentador en este periodo? [Considere el resultado del inciso (a) al hacer los cálculos.]

(c) (Estas respuestas deben poner fin a la discusión.) Considere que un día el *jacuzzi* se emplea una vez. Utilice los resultados de los incisos (a) y (b) para estimar el costo (dólares) de calentar el agua de 29°C a 40°C y el costo (dólares) de mantenerla a temperatura constante. (No hay costo para el periodo en el cual T desciende.) ¿Cuál será el costo diario en total de utilizar el *jacuzzi*? Suponga que la velocidad de pérdida de calor es independiente de la temperatura del agua.

(d) La tapa de la tina es aislante y se retira cuando dicha tina está en uso. Explique cómo podría afectar esto a su estimación del costo del inciso (c).

8.13. Utilice las entalpias específicas de las tablas B.8 y B.9 y calcule $\Delta\hat{H}$ para los siguientes procesos, todos ellos a baja presión:

(a) $N_2(25°C) \rightarrow N_2(700°C)$ **(c)** $CO_2(300°C) \rightarrow CO_2(1250°C)$

(b) $H_2(800°F) \rightarrow H_2(77°F)$ **(d)** $O_2(970°F) \rightarrow O_2(0°F)$

8.14. Estime la velocidad de enfriamiento (kW) necesaria para llevar 300 kg/min de monóxido de carbono de 450°C a 50°C, realizando los cálculos (a) empleando la tabla B.2 y (b) con la tabla B.8. Considerando que el segundo cálculo es mucho más sencillo, ¿por qué en ocasiones es necesario emplear las fórmulas polinomiales de la tabla B.2 en lugar de las entalpias tabuladas para calcular los cambios de entalpia?

8.15. Una corriente de vapor de agua que fluye a razón de 250 mol/h se lleva desde 600°C y 10 bar hasta 100°C y 1 atm.

(a) Estime la velocidad de enfriamiento necesaria (kW) de tres maneras: (i) mediante las tablas de vapor, (ii) empleando los datos de capacidad calorífica de la tabla B.2, y (iii) empleando los datos de entalpia específica de la tabla B.8.

(b) ¿Cuál de las respuestas del inciso (a) es más exacta y por qué?

(c) ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los valores calculados por los métodos (i) y (ii)?

8.16. Una corriente de aire a 77°F y 1.2 atm absolutas fluye a razón de 200 ft^3/h por conductos que atraviesan el interior de un gran motor industrial. El aire emerge a 500°F. Utilice los datos tabulados de entalpia específica para calcular la velocidad a la cual el aire retira el calor generado por el motor. ¿Qué suposición realizó sobre la dependencia de la presión de la entalpia específica del aire?

8.17. Calcule el calor necesario para elevar la temperatura de 50 kg de carbonato de sodio sólido (Na_2CO_3) de 10°C a 50°C a 1 atm empleando:

(a) la capacidad calorífica verdadera del Na_2CO_3, que es 1.14 kJ/(kg·°C);

(b) una capacidad calorífica estimada por la regla de Kopp. Calcule el porcentaje de error en este último caso.

8.18. Una mezcla líquida que contiene 30% por peso de acetona y 70% por peso de 2-metil-1-pentanol ($C_6H_{14}O$) se enfría desde 45°C hasta 20°C. Calcule el cambio de entalpia específica asociado en J/g, usando la regla de Kopp para estimar cualquier capacidad calorífica para la cual no pueda encontrar un valor tabulado. Señale todas las suposiciones que realice.

8.19. Una mezcla de gases contiene un tercio de metano en volumen (recuerde lo que esto significa en términos de mol%) y el balance de oxígeno a 350°C y 3.0 bar. Calcule la entalpia específica de esta corriente en kJ/kg (no por kmol), en relación con los componentes puros a 25°C y 1 atm. *Indique con claridad todas las suposiciones.*

8.20. La energía radiante que incide sobre la superficie de la Tierra en un día soleado es de cerca de 900 W/m^2. La idea de recolectar y enfocar la luz solar y usar el haz enfocado para calentar un fluido es antigua y, en nuestros días, a medida que aumentan los costos ambientales de los combustibles fósiles, el calentamiento solar se ha vuelto una opción cada vez más atractiva.

Suponga que va a diseñar una casa que tendrá una unidad central de calentamiento de aire circulante a presión y planea usar la energía solar como fuente de calor (respaldada con un horno convencional para los días nublados). Si se va a alimentar aire a razón de 1000 m^3/min a 30°C y 1 atm, y el aire se calentará a 55°C antes de descargarlo al espacio habitacional, ¿qué área deben tener las placas solares? Suponga que 30% de la energía radiante que incide sobre las placas se usa para calentar el aire.

8.21. Se va a quemar propano con 15.0% de aire en exceso. Antes de entrar al horno, el aire se precalienta de 32°F a 575°F. ¿A qué velocidad (Btu/h) debe transferirse calor al aire si la velocidad de alimentación del propano es 1.35×10^5 SCFH [ft^3(TPE)/h]?

8.22. Un gas combustible que contiene 95 mol% de metano y el balance de etano se quema en su totalidad con 25% de aire en exceso. El gas de combustión sale del horno a 900°C y se enfría hasta 450°C en una **caldera de recuperación**, que es un intercambiador de calor en el cual el calor que pierden los gases al enfriarse se usa para producir vapor a partir de agua líquida para calentamiento, generación de electricidad o aplicaciones de proceso.

(a) Tomando como base de cálculo una alimentación al horno de 100 mol de gas combustible, calcule la cantidad de calor (kJ) que debe transferirse del gas en la caldera de recuperación para lograr el enfriamiento indicado.

(b) ¿Cuánto vapor saturado a 50 bar puede producirse a partir del agua de alimentación de la caldera a 40°C empleando la misma base de cálculo? (Suponga que todo el calor transferido del gas se utiliza para producir vapor.)

(c) ¿A qué velocidad (kmol/s) se debe quemar el gas para producir 1250 kg de vapor por hora (cantidad necesaria en otro sitio de la planta) en la caldera de recuperación? ¿Cuál es la velocidad de flujo volumétrico (m^3/s) del gas que sale de la caldera?

(d) Explique, en forma breve, cómo contribuye la caldera de calor de recuperación a la redituabilidad de la planta. (Piense en lo que se requeriría en su ausencia.)

8.23. Veinte litros de benzoato de *n*-propilo líquido ($C_6H_5CO_2C_3H_7$, GE = 1.021) se mezclan con 15 litros de benceno líquido y se calientan de 25°C a 75°C. Calcule la alimentación de calor necesaria (kJ), empleando la regla de Kopp si es preciso. Indique todas las suposiciones que realice.

8.24. El gas propano entra a un intercambiador de calor adiabático continuo[16] a 40°C y 250 kPa y sale a 240°C. El vapor sobrecalentado a 300°C y 5.0 bar entra al intercambiador fluyendo a contracorriente respecto al propano y sale como líquido saturado a la misma presión.

(a) Tomando como base una alimentación de 100 mol de propano al intercambiador, dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso. Incluya en el marcado el volumen de propano alimentado (m^3), la masa de vapor alimentada (kg), y el volumen de vapor alimentado (m^3).

(b) Calcule los valores de las entalpias específicas marcadas en la siguiente tabla de entalpia de entrada y salida para este proceso.

[16] Un intercambiador de calor adiabático es aquel que no intercambia calor con los alrededores. Todo el calor que pierde la corriente caliente se transfiere a la de enfriamiento.

Referencias: H_2O(l, 0.01°C), C_3H_8(g, 40°C)

Especies	$n_{entrada}$	$\hat{H}_{entrada}$	n_{salida}	$\hat{H}_{salida}$
C_3H_8	100 mol	$\hat{H}_a$(kJ/mol)	100 mol	$\hat{H}_c$(kJ/mol)
H_2O	m_w(kg)	$\hat{H}_b$(kJ/kg)	m_w(kg)	$\hat{H}_d$(kJ/kg)

(c) Use un balance de energía para calcular la velocidad de alimentación másica de vapor necesaria. Después, calcule la proporción de alimentación volumétrica de las dos corrientes (m^3 de vapor alimentado/m^3 de propano alimentado). Suponga comportamiento de gas ideal para el propano, pero no para el vapor, y recuerde que el intercambiador es adiabático.

(d) Calcule el calor transferido del agua al propano (kJ/m^3 de propano alimentado). (*Sugerencia:* haga un balance de energía para el agua o para el propano en lugar de uno para el intercambiador de calor completo.)

(e) Durante un tiempo se acumulan depósitos sobre la superficie de transferencia de calor, ocasionando una menor velocidad de transferencia de calor entre el propano y el vapor. ¿Qué cambios esperaría observar en las corrientes de salida como resultado de la disminución en la transferencia de calor?

8.25. Se emplea vapor saturado a 300°C para calentar una corriente de vapor de metanol que fluye a contracorriente de 65°C a 260°C, en un intercambiador de calor adiabático. La velocidad de flujo del metanol es 5500 litros estándar por minuto, y el vapor se condensa y sale del intercambiador como agua líquida a 90°C.

(a) Calcule la velocidad de flujo necesaria del vapor de entrada en m^3/min.

(b) Calcule la velocidad de transferencia de calor del agua al metanol (kW).

8.26. Se utiliza una unidad adiabática de separación por membrana para secar (eliminar el vapor de agua) una mezcla gaseosa que contiene 10.0 mol% de H_2O(v), 10.0 mol% de CO, y el balance de CO_2. El gas entra a la unidad a 30°C y atraviesa una membrana semipermeable. El vapor de agua permea cruzando la membrana hacia una corriente de aire. El gas seco sale del separador a 30°C y contiene 2.0 mol% de H_2O(v) y el balance de CO y CO_2. El aire entra al separador a 50°C con humedad absoluta de 0.002 kg H_2O/kg aire seco y sale a 48°C. Cantidades despreciables de CO, CO_2, O_2 y N_2 atraviesan la membrana. La presión aproximada de todas las corrientes de gas es 1 atm.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso y haga el análisis de grados de libertad para verificar si puede determinar todas las cantidades desconocidas en el diagrama.

(b) Calcule (i) la relación de aire de entrada respecto al de salida (kg aire húmedo/mol gas) y (ii) la humedad relativa del aire de salida.

(c) Mencione varias propiedades deseables de la membrana. (Piense en otras cosas además de lo que deja o no permear.)

8.27. Un gas que contiene vapor de agua tiene una composición en base seca de 8.5 mol% de CO, 10.5% CO_2, 0.5% O_2, y 80.5% de N_2. El gas sale de una unidad de regeneración catalítica a 620°C y 1 atm con punto de rocío de 57°C y a velocidad de flujo de 28.5 SCMH [m^3(TPE/h)]. Las valiosas partículas de catalizador sólido atrapadas en el gas deben recuperarse en un precipitador electrostático, pero primero es necesario enfriar el gas a 425°C para evitar que los electrodos del precipitador se dañen. El enfriamiento se logra mediante aspersión de agua a 20°C en el gas.

(a) Realice balances de materia y energía simultáneos en el enfriador aspersor, para calcular la velocidad necesaria de alimentación de agua (kg/h). Considere que el enfriador por aspersión es adiabático y desprecie el calor transferido por las partículas sólidas atrapadas a medida que éstas se enfrían.

(b) Explique, en términos comprensibles para un estudiante de preparatoria, cómo opera el enfriador por aspersión en este problema. (¿Qué ocurre cuando el agua fría hace contacto con el gas caliente?)

8.28. Un día frío de invierno la temperatura es 2°C y la humedad relativa es 15%. Usted inhala aire a velocidad promedio de 5500 mL/min y exhala un gas saturado con agua a temperatura corporal aproximada de 37°C. Si las velocidades de flujo másico del aire inhalado y exhalado (excluyendo el agua) son las mismas, las capacidades caloríficas (C_p) de los gases libres de agua son de 1.05 J/(g·°C) para cada uno, e ingiere agua líquida a 22°C, ¿a qué velocidad en J/día pierde energía al respirar? Considere la respiración como un proceso continuo (el aire inhalado y el agua líquida entran, y el aire exhalado sale) y desprecie el trabajo realizado por los pulmones.

8.29. Setenta y cinco litros de etanol líquido a 70.0°C y 55 L de agua líquida a 20.0°C se mezclan en un matraz bien aislado. El balance de energía para este proceso a presión constante es $Q = \Delta H$.

(a) Despreciando la evaporación y el calor de mezcla, estime la temperatura final de la mezcla. (Como parte de los cálculos, emplee los datos de la tabla B.2 para estimar una fórmula lineal para la capacidad calorífica del etanol líquido.)

(b) Si en verdad se realizara el experimento y se midiera la temperatura final de la mezcla, es muy probable que el valor sería distinto al estimado en el inciso (a). Mencione todos los motivos que se le ocurran para ello. (Hay por lo menos siete de ellos y la mayoría incluyen las aproximaciones realizadas en la estimación.)

8.30. Una corriente de aire a 500°C y 835 torr con punto de rocío de 30°C y que fluye a velocidad de 1515 L/s, se va a enfriar en un enfriador por aspersión. Se rocía una brisa de agua líquida a 25°C en el aire caliente a razón de 110.0 g/s, la cual se evapora por completo. El aire enfriado emerge a 1 atm.

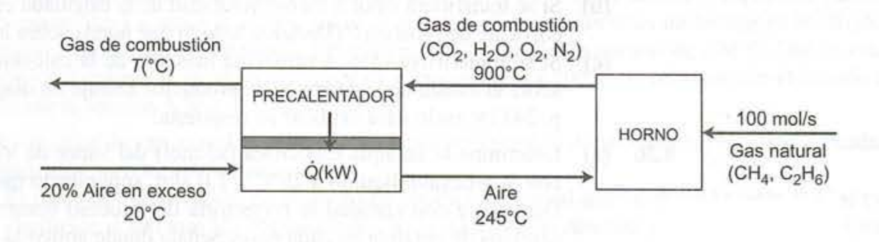
(a) Calcule la temperatura final de la corriente de aire que sale, suponiendo que el proceso sea adiabático. (*Sugerencia:* derive las expresiones para las entalpias del aire seco y el agua a la temperatura del aire de salida, sustitúyalas en un balance de energía y utilice una hoja de cálculo para resolver la ecuación polinomial de cuarto orden resultante.)

(b) ¿A qué velocidad (kW) se transfiere calor de la corriente de aire caliente que se alimenta al enfriador por aspersión? ¿Qué ocurre con este calor?

(c) Explique, en unas cuantas oraciones, cómo funciona este proceso; use palabras comprensibles para un estudiante de preparatoria. Incorpore los resultados de los incisos (a) y (b) en su explicación.

8.31. Para fabricar ácido nítrico, se mezclan amoniaco y aire precalentado para formar un gas que contiene 10.0 mol% de NH_3 a 600°C. Después, el amoniaco se oxida en forma catalítica para formar NO_2, el cual se absorbe en agua para formar HNO_3. Si el amoniaco entra a la unidad de mezcla de gases a 25°C a velocidad de 520 kg/h y se pierde calor del mezclador hacia los alrededores a razón de 7.00 kW, determine la temperatura a la cual debe precalentarse el aire. (Vea el ejemplo 8.3-6.)

8.32. Un gas natural que contiene 95 mol% de metano y el balance de etano, se quema con 20.0% de aire en exceso. El gas de combustión, que no contiene hidrocarburos sin quemar ni monóxido de carbono, sale del horno a 900°C y 1.2 atm y pasa por un intercambiador de calor. En su camino hacia el horno, el aire también atraviesa por el intercambiador, y entra en él a 20°C y sale a 245°C.



(a) Tomando como base 100 mol/s de gas natural alimentado al horno, calcule la velocidad de flujo molar de aire que se requiere, la velocidad de flujo molar y la composición del gas de combustión, la velocidad necesaria de transferencia de calor en el precalentador, $\dot{Q}$ (escriba un balance de energía para el aire) y la temperatura a la cual sale el gas de combustión del precalentador (escriba un balance de energía para el gas de combustión). *Nota:* el enunciado del problema no indica la temperatura de alimentación del combustible. Haga una suposición razonable, e indique por qué el resultado final debe ser casi independiente de dicha suposición.

(b) ¿Cuál sería el valor de $\dot{Q}$ si la velocidad real de alimentación de gas natural fuera 350 SCMH [metros cúbicos estándar por hora, m^3 (TPE)/h]? Modifique la escala del diagrama de flujo del inciso (a) en vez de repetir todo el cálculo.

8.33. La capacidad calorífica a presión constante de un gas a diversas temperaturas se determina en forma experimental con los siguientes resultados:

T(°C)	0	100	200	300	400	500	600
C_p[J/(mol·°C)]	33.5	35.1	36.7	38.4	40.2	42.0	43.9

(a) Calcule el calor (kW) necesario para elevar la temperatura de 150 mol/s del gas de 0°C a 600°C, empleando la regla de Simpson (Apéndice A.3) para integrar las capacidades caloríficas tabuladas.

(b) Aplicando el método de los mínimos cuadrados (Apéndice A.1) derive una expresión lineal para $C_p(T)$ en el rango de 0°C a 600°C, y utilícela para estimar de nuevo el calor (kW) necesario para aumentar la temperatura de 150 mol/s del gas de 0°C a 600°C. En caso de que las estimaciones difieran, ¿en cuál confiaría más y por qué?

***8.34.** Como parte de un cálculo de diseño es necesario evaluar el cambio de entalpia de un vapor orgánico raro, que se enfriará de 1800°C a 150°C en un intercambiador de calor. Busca en todas las referencias estándar de entalpias tabuladas o en los datos de capacidad calorífica del vapor, pero no tiene suerte, hasta que por fin se topa con un artículo de mayo de 1922 del *Antarctican Journal of Obscure Organic Vapors* que contiene una gráfica de C_p [cal/(g·°C)] en escala logarítmica contra $[T(°C)]^{1/2}$ en escala lineal. Esta gráfica es una línea recta que pasa por los puntos $C_p = 0.329$, $T^{1/2} = 7.1$) y $C_p = 0.533$, $T^{1/2} = 17.3$).

(a) Derive una ecuación para C_p en función de T.

(b) Suponga que la relación del inciso (a) es la siguiente

$$C_p = 0.235 \exp[0.0473 T^{1/2}]$$

y que usted desea evaluar

$$\Delta\hat{H}(\text{cal/g}) = \int_{1800°\text{C}}^{150°\text{C}} C_p\, dT$$

Primero, realice la integración de manera analítica empleando una tabla de integrales en caso necesario; después, elabore una hoja de cálculo o un programa de computadora para realizarla, aplicando la regla de Simpson (Apéndice A.3). Pida al programa que evalúe C_p en 11 puntos equidistantes desde 150°C a 1800°C, estime e imprima el valor de ΔH, y repita los cálculos con 101 puntos. ¿Qué puede concluir respecto a la exactitud del cálculo numérico?

8.35. Una corriente de vapor de etilenglicol en su punto de ebullición normal y a 1 atm, que fluye a razón de 175 kg/min, se condensa a presión constante. La corriente de producto que sale del condensador es glicol líquido a la temperatura de condensación.

(a) Usando los datos de la tabla B.1, calcule la velocidad (kW) a la cual se debe transferir calor del condensador.

(b) Si se transfiriera calor a menor velocidad de la calculada en el inciso (a), ¿cuál sería el estado de la corriente de producto? (Deduzca todo lo que pueda sobre la fase y la temperatura de la corriente.)

(c) Si se transfiriera calor a velocidad más alta de la calculada en el inciso (a), ¿qué podría deducir sobre el estado de la corriente de producto? Dibuje un diagrama de fases (vea la figura 6.1-1 de la p. 241) y úselo para explicar su respuesta.

8.36 **(a)** Determine la entalpia específica (kJ/mol) del vapor de *n*-hexano a 200°C y 2.0 atm, en relación con el *n*-hexano líquido a 20°C y 1.0 atm, suponiendo que el vapor se comporta como gas ideal. Demuestre con claridad la trayectoria del proceso construida para estos cálculos, e indique los cambios de entalpia en cada paso. Señale dónde aplicó la suposición de idealidad del gas.

(b) ¿Cuál es la entalpia del *n*-hexano líquido a 20°C y 1.0 atm en relación con el vapor de *n*-hexano a 200°C y 2.0 atm? (No debe tardar mucho en responder este inciso.)

(c) A partir del valor de $\hat{H}$ calculado en el inciso (a) y asumiendo comportamiento ideal del gas, determine la energía interna específica del vapor a 200°C y 2.0 atm. Indique de nuevo dónde empleó la suposición de idealidad del gas.

8.37. Calcule el calor de vaporización del agua (kJ/mol) a 50°C y presión baja a partir del calor de vaporización en la tabla B.1 y los datos de las tablas B.2 y B.8. Indique con claridad la trayectoria de proceso construida para los cálculos. Compare su respuesta con el valor de $\Delta\hat{H}_v$ (50°C) que se da en la tabla B.5 (conviértalo a kJ/mol para la comparación). ¿A qué se podría deber la diferencia entre ambos valores?

8.38. El vapor de benceno a 580°C se enfría y se transforma en un líquido a 25°C en un condensador continuo. El condensado se hace pasar a tambores de 1.75 m^3, cada uno de los cuales tarda 2.0 minutos en llenarse. Calcule la velocidad (kW) a la cual se transfiere calor del benceno en el condensador.

8.39. En la adsorción de gases un vapor se transfiere de una mezcla de gases a la superficie de un sólido. (Vea la sección 6.7.) Una manera aproximada pero útil de analizar la adsorción es tratarla simplemente como la condensación de vapor sobre una superficie sólida.

Suponga que se alimenta una corriente de nitrógeno a 35°C y 1 atm que contiene tetracloruro de carbono con saturación relativa de 15% a razón de 10.0 mol/min a un lecho de carbón activado de 6 kg. La temperatura y la presión del gas no varían de manera apreciable de la entrada a la salida del lecho, y el gas que sale del adsorbedor no contiene CCl_4. El carbón puede adsorber el 40% de su propia masa de tetracloruro de carbono antes de saturarse. Despreciando el efecto de la temperatura sobre el calor de vapori-

*Problema de computadora.

zación del CCl_4, estime la velocidad a la cual debe eliminarse el calor del adsorbedor (kJ/min) para que el proceso sea isotérmico y el tiempo en minutos que se requerirá para que el lecho se sature.

8.40. Si el dióxido de carbono se enfría a 1 atm, su condensación es directa y forma un sólido (**hielo seco**) a $-78.4°C$. El calor de sublimación a esta temperatura es $\Delta \hat{H}_{sub}(-78.4°C) = 6030$ cal/mol.

(a) Calcule la velocidad de eliminación de calor (kW) requerida para producir 300 kg/h de hielo seco a 1 atm y $-78.4°C$ si la alimentación es $CO_2(v)$ a 20°C.

(b) Suponga que el proceso se lleva a cabo a 9.9 atm en vez de 1 atm con las mismas temperaturas iniciales y finales. Consultando la figura 6.1-1*b* de la p. 241, escriba una expresión para la velocidad de eliminación de calor necesaria en términos de las capacidades caloríficas y los calores latentes del CO_2 en las distintas fases.

8.41. Se empleará cloruro de sodio fundido como baño de temperatura constante en un reactor químico de alta temperatura. Se cargan 200 kilogramos de NaCl sólido a 300 K en un recipiente aislado, y se enciende un calentador eléctrico de 3000 kW, para llevar la sal a su punto de fusión a 1073 K y fundirla a presión constante de 1 atm.

(a) La capacidad calorífica (C_p) del NaCl sólido es 50.41 J/(mol·K) a $T = 300$ K y 53.94 J/(mol·K) a $T = 500$ K, y el calor de fusión del NaCl a 1073 K es 30.21 kJ/mol. Utilice estos datos y determine una expresión lineal para $C_p(T)$ y calcule $\Delta\hat{H}$(kJ/mol) para la transición del NaCl de sólido a 300 K a líquido a 1073 K.

(b) Escriba y resuelva la ecuación de balance de energía para este proceso isobárico de sistema cerrado, con objeto de determinar la alimentación de calor necesaria en kilojoules.

(c) Si 85% de la energía de 3000 kW se utiliza para calentar y fundir la sal, ¿cuánto tarda el proceso?

8.42. Estime el calor de vaporización del etilbenceno en su punto de ebullición normal usando la regla de Trouton y la de Chen, y compare los resultados con algún valor tabulado de esta cantidad. Después, estime $\Delta\hat{H}_v$ a 100°C mediante la correlación de Watson.

8.43. Está escribiendo balances de energía para un compuesto cuyo calor latente y capacidad calorífica no puede encontrar. Lo único que sabe sobre el material es que su fórmula molecular es ($C_7H_{12}N$) y que es líquido a temperatura ambiente y tiene un punto de ebullición normal de 200°C. Utilice esta información para estimar la entalpia del vapor de esta sustancia a 200°C en relación con el líquido a 25°C. (Recuerde la sección 8.3c.)

8.44. Estime el calor de vaporización (kJ/mol) del benceno a presión de 100 mm Hg, empleando cada una de las siguientes correlaciones y datos:

(a) El calor de vaporización en el punto de ebullición normal que se da en la tabla B.1, el punto de ebullición a 100 mm Hg determinado con la ecuación de Antoine y la correlación de Watson.

(b) La ecuación de Clausius-Clapeyron y los puntos de ebullición a 50 mm Hg y 150 mm Hg determinados a partir de la ecuación de Antoine.

(c) El calor de vaporización en el punto de ebullición normal dado en la tabla B.1, el punto de ebullición a 100 mm Hg determinado por la ecuación de Antoine, y los datos de capacidad calorífica que se dan en la tabla B.2.

8.45. Una corriente de vapor de ciclopentano puro, que fluye a razón de 1550 L/s a 150°C y 1 atm, entra a un enfriador donde 55% de la alimentación se condensa a presión constante.

(a) ¿Cuál es la temperatura en la salida del condensador? Explique cómo lo sabe (una oración es suficiente).

(b) Prepare y llene una tabla de entalpias de entrada y salida, y calcule la velocidad de enfriamiento requerida en kW.

8.46. Se alimenta aire húmedo a 50°C y 1.0 atm con 2°C de sobrecalentamiento a un condensador. Las corrientes de gas y de líquido salen del condensador en equilibrio a 20°C y 1 atm.

(a) Asuma como base de cálculo 100 mol de aire de entrada, dibuje y marque un diagrama de flujo (incluyendo Q en el marcado) y haga el análisis de los grados de libertad para verificar si es posible determinar todas las variables marcadas.

(b) Escriba por orden las ecuaciones que resolvería para calcular la masa de agua condensada (kg) por metro cúbico de aire alimentado al condensador. Encierre en un círculo a la variable desconocida que despejaría en cada ecuación. No realice ninguno de los cálculos.

(c) Prepare una tabla de entalpias de entrada y salida insertando marcas para las entalpias específicas desconocidas ($\hat{H}_1$, $\hat{H}_2$,...). Escriba expresiones para las entalpias específicas marcadas, sustituyendo valores o fórmulas para las capacidades caloríficas y los calores latentes, pero sin calcular los valores de las entalpias específicas. Después, describa una expresión para la velocidad a la cual se debe transferir calor de la unidad (kJ) por metro cúbico de aire alimentado al condensador.

(d) Resuelva sus ecuaciones a mano para calcular los kg de H_2O condensada/m^3 aire alimentado y los kJ transferidos/m^3 aire alimentado.

***(e)** Use un programa de solución de ecuaciones para realizar los cálculos del inciso (d).

(f) ¿Qué velocidad de enfriamiento (kW) se requeriría para procesar 250 m^3 de alimentación de aire/h?

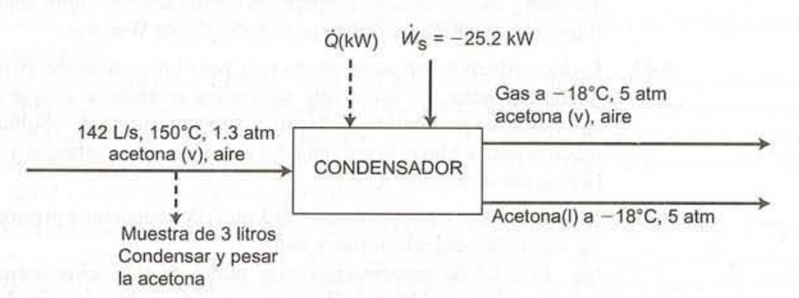
8.47. Un acondicionador de aire enfría 226 m^3/min de aire húmedo que está a 36°C y 98% de humedad relativa, hasta 10°C.

(a) Realice un análisis de grados de libertad para probar que dispone de suficiente información para determinar el trabajo necesario de enfriamiento (la velocidad de transferencia de calor).

(b) Calcule la velocidad de condensación del agua en la unidad y el trabajo de enfriamiento en toneladas (1 tonelada = 12,000 Btu/h).

8.48. Una corriente de gas que contiene *n*-hexano en nitrógeno con saturación relativa de 90% se alimenta a un condensador a 75°C y 3.0 atm absolutas. El gas producido emerge a 0°C y 3.0 atm a velocidad de 746.7 m^3/h. Calcule el porcentaje de condensación del hexano (moles condensados/moles alimentados) y la velocidad (kW) a la cual se debe transferir calor del condensador.

8.49. Una corriente de gas que contiene acetona en aire fluye de una unidad de recuperación de solvente a razón de 142 L/s a 150°C y 1.3 atm. La corriente fluye a un condensador que licua la mayor parte de la acetona y las corrientes de salida de gas y de líquido están en equilibrio a −18°C y 5.0 atm. Se suministra trabajo de flecha al sistema a razón de 25.2 kW para lograr la compresión de 1.3 atm a 5.0 atm. Para determinar la composición de la corriente de alimentación al condensador, se toma una muestra de 3.00 litros del gas y se enfría a una temperatura a la cual casi toda la acetona de dicha muestra se recupera como líquido. El líquido se recibe en un matraz vacío con masa de 4.017 g. Se pesa el matraz que contiene la acetona líquida y se observa que tiene una masa de 4.973 g.



(a) Haga el análisis de grados de libertad para demostrar que dispone de suficiente información para determinar las composiciones de todas las corrientes y la velocidad necesaria de transferencia de calor.

(b) Escriba una serie completa de ecuaciones para las velocidades de flujo molar de todas las corrientes, las fracciones molares de acetona en las corrientes de gas alimentado y producido, y la velocidad (kW) a la cual se debe retirar calor en el condensador. *No haga cálculos*.

(c) Resuelva a mano las ecuaciones del inciso (b).

***(d)** Resuelva las ecuaciones del inciso (b) con un programa para resolver ecuaciones.

8.50. Una mezcla de vapor de *n*-hexano y aire sale de una unidad de recuperación de solvente y fluye por un conducto con diámetro de 70 cm a velocidad de 3.00 m/s. En un punto de muestreo en el conducto la temperatura es 40°C, la presión 850 mm Hg y el punto de rocío de la muestra de gas es 25°C. El gas se alimenta a un condensador donde se enfría a presión constante y se condensa 60% del hexano en la alimentación.

(a) Lleve a cabo el análisis de grados de libertad para demostrar que cuenta con suficiente información para calcular la temperatura necesaria de salida del condensador (en °C) y la velocidad de enfriamiento (kW).

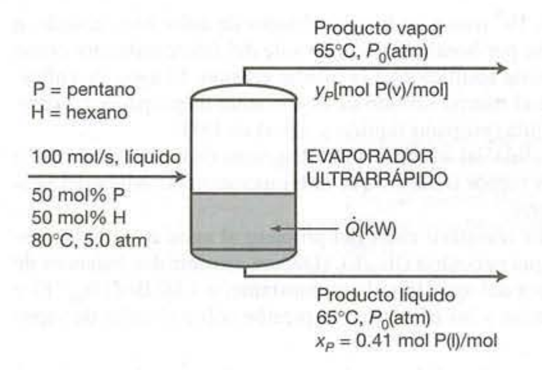
(b) Haga los cálculos.

(c) Si el diámetro del conducto de alimentación fuera 35 cm para la misma velocidad de flujo molar de alimentación de gas, ¿cuál sería la velocidad de este último?

8.51. Una mezcla líquida equimolar de *n*-pentano y *n*-hexano a 80°C y 5.00 atm se alimenta a un evaporador instantáneo a razón de 100.0 mol/s. Cuando la alimentación se expone a la presión reducida del evaporador, se vaporiza una cantidad considerable. La temperatura del tanque se mantiene a 65°C agregando calor. Las fases de vapor y líquida, que están en equilibrio entre sí, se dividen y descargan como co-

*Problema de computadora.

rrientes separadas. La corriente de producto líquido contiene 41.0 mol% de pentano. A continuación se incluye el diagrama de flujo y la tabla de entalpias de entrada y salida para el proceso.



Referencias: P(l, 65°C), H(l, 65°C)

Sustancia	$\dot{n}_{\text{entrada}}$	$\hat{H}_{\text{entrada}}$	$\dot{n}_{\text{salida}}$	$\hat{H}_{\text{salida}}$
P(l)	$\dot{n}_a$	$\hat{H}_a$	$\dot{n}_c$	$\hat{H}_c$
P(v)	—	—	$\dot{n}_d$	$\hat{H}_d$
H(l)	$\dot{n}_b$	$\hat{H}_b$	$\dot{n}_e$	$\hat{H}_e$
H(v)	—	—	$\dot{n}_f$	$\hat{H}_f$

(a) Use la ley de Raoult para cálculos de equilibrio vapor-líquido, calcule (i) la presión del sistema, P_0(atm); (ii) la fracción molar de pentano en el vapor producido, y_P, (iii) la velocidad de flujo volumétrico del vapor producido, $\dot{V}$(L/s); y (iv) la vaporización fraccional de pentano, f(moles vaporizados/moles alimentados).

(b) Determine valores para todas las $\dot{n}$ y $\hat{H}$ de la tabla de entalpias y calcule la velocidad requerida de adición de calor para el evaporador, $\dot{Q}$(kW).

8.52. Se alimenta una corriente líquida que contiene 50.0 mol% de benceno y el balance de tolueno a 25°C a un evaporador continuo de etapa única a razón de 1320 mol/s. Las corrientes de líquido y vapor que salen del evaporador se encuentran ambas a 95.0°C. El líquido contiene 42.5 mol% de benceno y el vapor contiene 73.5 mol% de benceno.

(a) Calcule los requerimientos de calentamiento para este proceso en kW.

(b) Empleando la ley de Raoult (sección 6.4b) para describir el equilibrio entre las corrientes de vapor y líquido de salida, determine si los análisis dados para el benceno son congruentes entre sí. De serlo, calcule la presión (en torr) a la cual debe operar el evaporador; en caso contrario, dé varias explicaciones posibles para la incongruencia.

8.53. El gas que se desprende de un reactor en una planta de proceso, que está en el corazón de una remota república bananera, se ha estado condensando y está tapando la línea de ventilación, provocando una peligrosa acumulación de presión en el reactor. Se han formulado planes para transmitir el gas en forma directa del reactor a un condensador por enfriamiento, en el cual el gas y el condensado líquido se llevarán a 25°C.

Suponga que le llaman como consultor para que ayude a diseñar esta unidad. Por desgracia, el jefe (y único) ingeniero de la planta ha desaparecido y nadie más le puede indicar la composición del gas que se desprende (ni proporcionarle otra información).

Sin embargo, un trabajo es un trabajo, y decide hacer lo que pueda. Encuentra un análisis elemental en el cuaderno de apuntes del ingeniero, indicando que la fórmula del gas es $C_5H_{12}O$. En otra página del cuaderno está la velocidad de flujo del gas de desprendimiento, 235 m^3/h a 116°C y 1 atm. Entonces toma una muestra del gas y la enfría a 25°C, punto en el cual se solidifica. Al calentar la muestra que se solidificó a 1 atm, observa que se funde a 52°C y hierve a 113°C. Por último, hace diversas suposiciones y estima la velocidad de eliminación del calor en kW requerida para que el gas de desprendimiento pase de 116°C a 25°C. ¿Qué resultado obtiene?

8.54. Una hoja de película de acetato de celulosa que contiene 5.00% por peso de acetona líquida se introduce a un secador adiabático, donde 90% de la acetona se evapora con una corriente de aire seco que fluye por encima de la película. Dicha película entra al secador a T_{f1} = 35°C y sale a T_{f2} (°C). El aire entra al secador a T_{a1} (°C) y 1.01 atm y sale de éste a T_{a2} = 49°C y 1 atm con una saturación relativa de 40%. C_p se puede considerar como 1.33 kJ/(kg·°C) para la película seca y de 0.129 kJ/(mol·°C) para la acetona líquida. Haga una suposición razonable respecto a la capacidad calorífica del aire seco. El calor de vaporización de la acetona se puede considerar independiente de la temperatura. Tome como base 100 kg de película alimentada al secador para efectuar los cálculos necesarios.

(a) Estime la proporción de alimentación [litros de aire seco (TPE)/kg de película seca].

(b) Derive una expresión T_{a1} en términos del cambio de temperatura de la película (T_{f2} −35) y utilícela para contestar los incisos (c) y (d).

(c) Calcule el cambio de temperatura de la película si la temperatura del aire de entrada es 120°C.

(d) Calcule el valor requerido de T_{a1} si la temperatura de la película desciende a 34°C y si aumenta a 36°C.

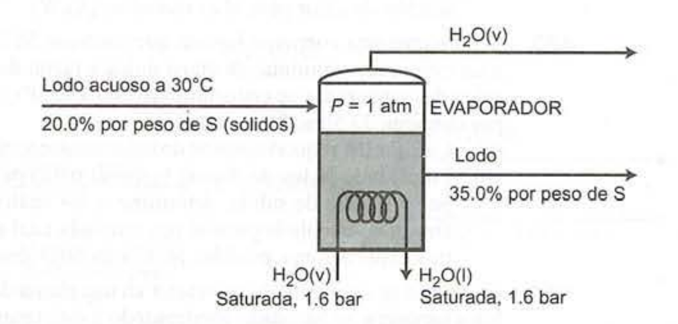
(e) Si resolvió los incisos (c) y (d) correctamente, determinó que, aunque la temperatura del aire es más alta en forma consistente que la de la película en el secador, de modo que siempre se transfiere calor del aire a la película, la temperatura de esta última puede descender de la entrada a la salida. ¿Cómo es posible esto?

8.55. Se alimenta vapor saturado de propano a 2.00×10^2 psia a un intercambiador de calor bien aislado, a razón de 3.00×10^3 SCFH (pies cúbicos estándar por hora). El propano sale del intercambiador como líquido saturado (es decir, un líquido en su punto de ebullición) a la misma presión. El agua de enfriamiento entra al intercambiador a 70°F y fluye en el mismo sentido de la corriente de propano. La diferencia de temperaturas entre las corrientes de salida (propano líquido y agua) es 15°F.

(a) ¿Cuál es la temperatura de la corriente de salida del agua? (Use el diagrama de Cox de la p. 247.) Diga si la temperatura del agua de salida es menor o mayor que la temperatura de salida del propano. Explique su respuesta en pocas palabras.

(b) Estime la velocidad (Btu/h) a la cual se debe transferir calor del propano al agua en el intercambiador de calor y la velocidad de flujo de agua necesaria (lb_m/h). (Deberá escribir dos balances de energía.) Suponga que la capacidad calorífica del agua líquida es constante, a 1.00 Btu/(lb_m·°F) y desprecie las pérdidas de calor hacia el exterior y los efectos de la presión sobre el calor de vaporización del propano.

8.56. Un lodo acuoso a 30°C que contiene 20.0% por peso de sólidos se alimenta a un evaporador, en el cual se vaporiza suficiente agua a 1 atm para producir un lodo de producto que contiene 35.0% por peso de sólidos. Se suministra calor al evaporador alimentándolo con vapor saturado a 1.6 bar absolutas a través de un serpentín sumergido en el líquido. El vapor se condensa sobre el serpentín y el lodo hierve en el punto de ebullición normal del agua pura. La capacidad calorífica de los sólidos puede considerarse como la mitad de la capacidad calorífica del agua líquida.



(a) Calcule la velocidad de alimentación de vapor necesaria (kg/h) para una velocidad de alimentación de lodo de 1.00×10^3 kg/h.

(b) La **recompresión de vapor** se usa con frecuencia en la operación de los evaporadores. Suponga que el vapor generado en el evaporador descrito arriba se comprime a 1.6 bar, y se calienta en forma simultánea a la temperatura de saturación a 1.6 bar, de modo que no hay condensación. El vapor comprimido y el vapor saturado adicional a 1.6 bar se alimentan entonces al serpentín de evaporación, donde se produce una condensación isobárica. ¿Cuánto vapor adicional se requiere?

(c) ¿Qué más necesitaría saber para determinar si la recompresión de vapor representa o no una ventaja económica en este proceso?

8.57. Una mezcla que contiene 46% por peso de acetona (CH_3COCH_3), 27% de ácido acético (CH_3COOH) y 27% de anhídrido acético [$(CH_3CO)_2O$] se destila a $P = 1$ atm. La alimentación entra a la columna de destilación a $T = 348$ K a una velocidad de 15,000 kg/h. El producto ligero (del domo) es, en esencia, acetona pura, y el producto de fondos contiene 1% de la acetona de alimentación.

El vapor efluente de la parte superior de la columna entra a un condensador a 329 K y emerge como líquido a 303 K. La mitad del condensado se retira como producto ligero y el resto se envía como reflujo de nuevo a la columna. El líquido que sale por la parte inferior de la columna pasa a un rehervidor que se calienta con vapor, donde una parte se vaporiza. El vapor que sale del rehervidor se devuelve a la columna a temperatura de 398 K y el líquido residual, también a 398 K, constituye el producto de fondos. Al inicio de la página siguiente se da el diagrama de flujo del proceso y los datos termodinámicos pertinentes.

(a) Calcule las velocidades de flujo molar y las composiciones de las corrientes de producto.

(b) Calcule los requerimientos de enfriamiento del condensador $\dot{Q}_c$(kJ/h).

(c) Realice un balance de energía total para determinar el requerimiento de calentamiento en el rehervidor $\dot{Q}_r$(kJ/h).

(d) Si la condensación de vapor saturado proporciona el calor del rehervidor a una presión manométrica de 10 bar, ¿a qué velocidad se debe alimentar vapor?

Producto del domo
Acetona (v), 329 K
$\dot{Q}_c$
CONDENSADOR
Producto destilado
Acetona (l), 303 K
Alimentación 15,000 kg/h
46% por peso de acetona (l)
27% por peso de ácido acético (l)
27% por peso de anhídrido acético (l)
348 K
COLUMNA DE DESTILACIÓN
Vapor: 3.2 mol% de acetona, 73.8 mol% de ácido acético, 23.0 mol% de anhídrido acético
398 K
REHERVIDOR
Producto de fondos (l)
1% de acetona en la alimentación
+ ácido acético
+ anhídrido acético
398 K
$\dot{Q}_r$

Datos termodinámicos (Todas las temperaturas están en Kelvin)

Acetona: $C_{pl} = 2.30$ kJ/(kg·K)

C_{pv}[kJ/(kg·K)] $= 0.459 + 3.15 \times 10^{-3}T - 0.790 \times 10^{-6}T^2$

$\Delta \hat{H}_v(329\text{ K}) = 520.6$ kJ/kg

Acido acético: $C_{pl} = 2.18$ kJ/(kg·K)

C_{pv}[kJ/(kg·K)] $= 0.688 + 1.87 \times 10^{-3}T - 0.411 \times 10^{-6}T^2$

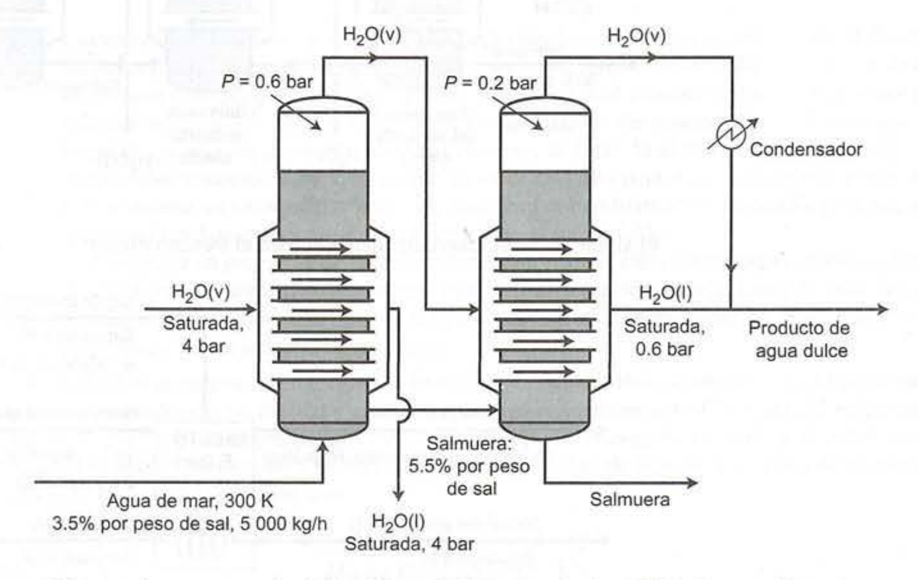
$\Delta \hat{H}_v(391\text{ K}) = 406.5$ kJ/kg

Anhídrido acético: C_{pl}[kJ/(kg·K)] = ? (Estímelo —vea la Sección 8.3c.)

C_{pv}[kJ/(kg·K)] $= 0.751 + 1.34 \times 10^{-3}T - 0.046 \times 10^{-6}T^2$

$\Delta \hat{H}_v(413\text{ K}) = ?$ (Estímelo —vea la sección 8.4b.)

8.58. Un **evaporador de doble efecto** (constituido por dos evaporadores conectados en serie) se utiliza para obtener agua dulce a partir de agua de mar que contiene 3.5% por peso de sales disueltas. A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso.



El agua de mar entra al primer efecto a 300 K a razón de 5000 kg/h, y se alimenta vapor saturado a 4.00 bar a un banco de tubos en el primer efecto. El vapor se condensa a 4.00 bar, y el condensado se retira a la temperatura de saturación que corresponde a esta presión.

El calor que cede el vapor que se condensa sobre los tubos hace que el agua se evapore de la solución de salmuera a la presión de 0.60 bar mantenida en el efecto. La salmuera de salida contiene 5.5% por peso de sal. El vapor generado en el primer efecto se alimenta a un macizo de tubos en el segundo efecto. El condensado que procede del macizo y el vapor generado en el segundo efecto a presión de 0.20 bar constituyen el agua dulce que se produce en el proceso.

Al resolver los siguientes problemas, suponga que las soluciones de salmuera de ambos efectos tienen las propiedades físicas del agua pura y que dichos efectos operan en forma adiabática.

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso indicando la temperatura y la entalpia específica de cada corriente.

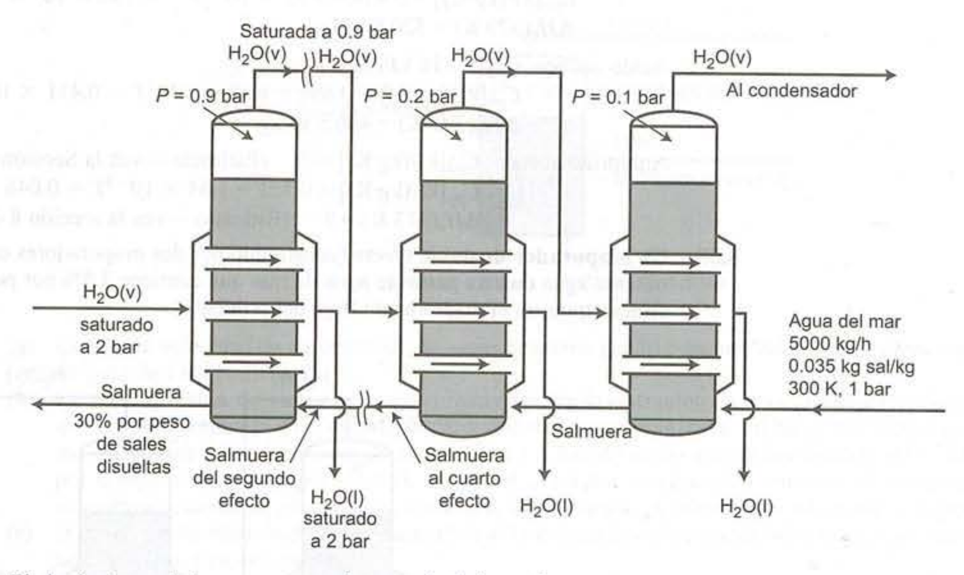
(b) ¿A qué velocidad se debe alimentar el vapor al primer efecto?

(c) ¿Cuál es la velocidad de producción de agua dulce? ¿Cuál es la concentración de sal (porcentaje por peso) de la solución final de salmuera?

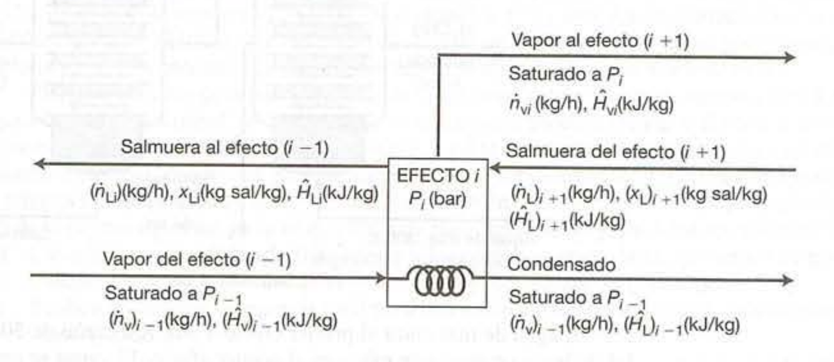
(d) ¿Por qué es necesario que la presión disminuya de un efecto a otro?

(e) Suponga que se emplea un evaporador de efecto único que funciona a $P = 0.20$ bar. Calcule la velocidad de alimentación de vapor saturado a $P = 4.00$ bar que se requeriría para alcanzar la misma velocidad de producción de agua dulce. ¿Qué más necesitaría saber para determinar cuál proceso es más económico?

***8.59.** Agua de mar que contiene 3.5% por peso de sales disueltas se va a desalinizar en un evaporador adiabático de seis efectos. (Vea el problema 8.58.) Se utiliza un método de retroalimentación: el agua de mar se alimenta al último evaporador y la solución de salmuera, concentrada de manera progresiva, fluye a contracorriente respecto del sentido del flujo de vapor de un efecto al siguiente. Se alimenta vapor saturado a $P = 2$ bar al banco de tubos del primer efecto. Las presiones de operación en bars de los seis efectos son, cada una, 0.9, 0.7, 0.5, 0.3, 0.2 y 0.1. La salmuera que sale del primer efecto contiene 30% por peso de sal. El diagrama de flujo muestra los efectos 1, 5 y 6.



El siguiente es el diagrama marcado para el i-ésimo efecto:



*Problema de computadora.

En términos de las variables definidas en este diagrama,

$$\dot{n}_{L7} = 5000 \text{ kg/h}$$
$$x_{L7} = 0.035 \text{ kg sal/kg}$$
$$x_{L1} = 0.30 \text{ kg sal/kg}$$
$$\dot{n}_{V0} = \text{velocidad de alimentación de vapor al primer efecto}$$

(a) Realice un balance de la sal para calcular $\dot{n}_{L1}$. Después utilice este resultado para determinar qué cantidad de agua dulce se obtiene en el proceso.

(b) Prepare una tabla como sigue:

	P (bar)	T (K)	$\dot{n}_L$ (kg/h)	x_L	$\hat{H}_L$ (kJ/kg)	$\dot{n}_V$ (kg/h)	$\hat{H}_V$ (kJ/kg)
Corriente de agua dulce	2.0		—	—			
Efecto 1	0.9			0.30			
2	0.7						
3	0.5						
4	0.3						
5	0.2						
6	0.1						
(7)	1.0	300	5000	0.035		—	—

Escriba los *valores* de todas las variables conocidas (no haga cálculos todavía), incluyendo los valores obtenidos de las tablas de vapor, *suponiendo que las propiedades físicas de la solución de salmuera son las del agua pura.*

(c) Demuestre que es posible derivar las siguientes ecuaciones de balances:

$$x_{Li} = (\dot{n}_L)_{i+1}(x_L)_{i+1}/\dot{n}_{Li} \tag{1}$$

$$(\dot{n}_V)_{i-1} = \frac{\dot{n}_{Vi}\hat{H}_{Vi} + \dot{n}_{Li}\hat{H}_{Li} - (\dot{n}_L)_{i+1}(\hat{H}_L)_{i+1}}{(\hat{H}_V)_{i-1} - (\hat{H}_L)_{i-1}} \tag{2}$$

$$(\dot{n}_L)_{i-1} = \dot{n}_{Li} - (\dot{n}_V)_{i-1} \tag{3}$$

(d) Las entradas faltantes en la tabla del inciso (b) pueden determinarse resolviendo al mismo tiempo las ecuaciones 1 a 3 para todos los efectos, pero esta tarea es muy laboriosa. En vez de ello, puede recurrir a un método simple de prueba y error, el cual consiste en suponer un valor para $\dot{n}_{V6}$, calcular $\dot{n}_{L6} = \dot{n}_{L7} - \dot{n}_{V6}$, y resolver en forma sucesiva las ecuaciones 1 a 3 para x_{L6}, $\dot{n}_{V5}$, $\dot{n}_{L5}$, después x_{L5}, $\dot{n}_{V4}$, $\dot{n}_{L4}$, etcétera, hasta calcular x_{L1} al final. Si el valor estimado para x_{L1} es menor que el valor conocido de 0.3, se asume un valor más alto para $\dot{n}_{V6}$ y se repite el proceso; si $x_{L1} >$ 0.3, se asume un valor menor para $\dot{n}_{V6}$. Una primera aproximación razonable para $\dot{n}_{V6}$ es ⅙ de la velocidad total de evaporación [determinada en el inciso (a)].

Construya un programa de hoja de cálculo para realizar estas estimaciones usando la herramienta *goalseek* para la búsqueda por prueba y error del valor correcto de $\dot{n}_{V6}$. Llene la tabla del inciso (b).

(e) Resuelva las ecuaciones del inciso (c) para los seis efectos mediante un programa para resolver ecuaciones. Llene la tabla del inciso (b).

8.60. Cierto líquido se coloca en un recipiente bien aislado, que se sella a continuación. Al principio, el recipiente y su contenido (el líquido y nitrógeno puro) se encuentran a 93°C y 1 atm; el volumen de líquido es 70 cm^3, y el volumen del gas es 3.00 L. El líquido se evapora en parte y el sistema se enfría y alcanza el equilibrio térmico a 85°C, cuando aún queda algo de líquido. Los datos de propiedades físicas para el líquido y su vapor son:

$$\Delta\hat{U}_v = 20 \text{ kcal/mol a } 90°\text{C}$$
$$(C_p)_{liq} = 20 \text{ cal/(mol·°C)}$$
$$(C_p)_{vap} = 10 \text{ cal/(mol·°C)}$$
$$(GE)_{liq} = 0.90$$
$$PM = 42$$

(a) Determine $(C_v)_{\text{liq}}$ y $(C_v)_{\text{vap}}$. (Vea las ecuaciones 8.3-11 y 8.3-12.)

(b) Dibuje y marque el diagrama de flujo para este sistema de proceso cerrado y escriba y simplifique la ecuación de balance de energía suponiendo que la operación es adiabática.

(c) Use los balances de energía para calcular la masa de líquido que se evapora, tomando como capacidad calorífica del nitrógeno 4.97 cal/(mol·°C).

(d) Calcule la presión de vapor del líquido a 85°C, suponiendo que el volumen del gas permanece constante a 3.00 L.

8.61. Una pequeña compañía farmacéutica planea fabricar un nuevo fármaco y lo contrató como consultor para diseñar un condensador que separe dicho fármaco de una mezcla de gas-vapor. La mezcla, que contiene 20 mol% del fármaco y el balance de nitrógeno, se alimentará al condensador a 510 K y 1 atm a velocidad de 3.5 L/s. Se debe condensar 90% del fármaco alimentado a la unidad. No dispone de datos de propiedades físicas para el fármaco y parte de su trabajo es obtener la información necesaria para diseñar el condensador. La compañía le envió una muestra grande del fármaco líquido con este fin.

Compra un recipiente aislado de 2.000 litros de capacidad calorífica conocida, que cuenta con una bobina de calentamiento eléctrico integrada, la cual puede suministrar una alimentación de calor conocida al contenido del recipiente. Utiliza un termopar calibrado para medir la temperatura de dicho recipiente y mide la presión con un manómetro de mercurio.

Realiza una serie de experimentos un día en que la presión atmosférica es de 763 mm Hg.

Experimento 1. Llena el recipiente con líquido, lo sella y lo pesa.

masa del recipiente + líquido = 4.4553 kg
masa del recipiente al vacío = 3.2551 kg

A continuación, comenzando a dos temperaturas diferentes (T_0), agrega una cantidad fija de calor al líquido, observa la temperatura final (T_f), y resta el calor absorbido por el recipiente del calor total alimentado para determinar la cantidad de calor agregado al líquido, Q_a.

$$T_0 = 283.0 \text{ K}, Q_a = 800.0 \text{ J} \Longrightarrow T_f = 285.4 \text{ K}$$
$$T_0 = 330.0 \text{ K}, Q_a = 800.0 \text{ J} \Longrightarrow T_f = 332.4 \text{ K}$$

Suponga que la capacidad calorífica del líquido puede expresarse como función lineal de la temperatura ($C_v = aT + b$) al analizar estos resultados.

Experimento 2. Vacía una pequeña cantidad del fármaco en el recipiente, coloca este último en un baño de nitrógeno líquido para congelar el fármaco, evacua todo el aire, sella el recipiente y lo pesa una vez que alcanza la temperatura ambiente.

masa del recipiente + fármaco = 3.2571 kg

Después calienta el recipiente sellado hasta que todo el líquido se evapora y repite el experimento 1.

$$T_0 = 363.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -500 \text{ mm}, Q_a = 1.30\text{J} \Rightarrow T_f = 366.9 \text{ K}$$
$$T_0 = 490.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -408 \text{ mm}, Q_a = 1.30\text{J} \Rightarrow T_f = 492.7 \text{ K}$$

Suponga que la capacidad calorífica del vapor puede expresarse como función lineal de la temperatura al analizar estos resultados.

Experimento 3. Llena casi la mitad del recipiente con el fármaco, lo congela, evacua el aire y lo sella. Mide la presión a varias temperaturas, verificando que el líquido esté presente en el recipiente a cada temperatura.

$$T = 315.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -564 \text{ mm}$$
$$T = 334.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -362 \text{ mm}$$
$$T = 354.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = -2 \text{ mm}$$
$$T = 379.0 \text{ K}, h_{\text{manómetro}} = +758 \text{ mm}$$

(a) Usando los datos dados, determine las siguientes propiedades físicas del fármaco: (i) la gravedad específica del líquido, (ii) el peso molecular, (iii) las expresiones lineales para las capacidades caloríficas a volumen constante [en J/(mol·K)], para el líquido y el vapor [$C_v = a + bT(\text{K})$], (iv) las expresiones lineales de C_p para el líquido y el vapor, (v) una expresión de Clausius-Clapeyron para $p^*(T)$, (vi) el punto de ebullición normal, y (vii) el calor de vaporización (en J/mol) en el punto de ebullición normal.

(b) Calcule la temperatura necesaria en el condensador, suponiendo que opera a 1 atm.

(c) Calcule la velocidad a la cual se debe retirar calor del condensador, considerando que la capacidad calorífica del nitrógeno es constante con un valor de 29.0 J/(mol·K).

8.62. La **liofilización** es una técnica para deshidratar sustancias a bajas temperaturas, evitando así la degradación que puede acompañar al calentamiento. El material que se va a secar se enfría hasta una temperatura a la cual toda el agua presente se convierte en hielo. Después, la sustancia congelada se coloca en una cámara de vacío y también puede someterse a calentamiento radiante o con microondas; el hielo del alimento se sublima y el vapor es arrastrado por la bomba de vacío.

Se van a secar bisteces por liofilización en una cámara caliente a 1 torr (1 mm Hg). Los bisteces, que contienen 72% de agua por masa, entran a la cámara a −26°C a una velocidad de 50 kg/min. Del agua que entra junto con los bisteces, 96% sale como vapor a 60°C y el resto sale como líquido junto con los bisteces, a 50°C.

(a) Emplee los datos de capacidad calorífica que se dan abajo y otros datos tabulados adicionales para el agua para calcular la alimentación de calor necesaria en kilowatts.

$$(C_p)_{\text{hielo}} = 2.17 \text{ J/(g·°C)}$$
$$(C_p)_{\text{carne seca}} = 1.38 \text{ J/(g·°C)}$$

(b) Cuando no se llevan a cabo cambios grandes de temperatura en la operación con cambio de fase, se puede obtener una estimación razonable de la velocidad de transferencia de calor necesaria, despreciando las contribuciones que hacen los cambios de temperatura al cambio de entalpia total del proceso (es decir, tomando en cuenta sólo los cambios de fase). Más aún, a menudo es razonable usar los valores de calores latentes disponibles, despreciando su dependencia de la temperatura y la presión. En el caso del proceso de liofilización, una aproximación podría ser calcular sólo el calor necesario para fundir todo el hielo y vaporizar 96% del agua usando los calores latentes a los puntos normales de fusión y ebullición (tabla B.1) y despreciando el calor requerido para incrementar la temperatura de la carne y el agua. ¿Qué porcentaje de error se produciría en el valor calculado de $\dot{Q}$ con esta aproximación? Tome el valor determinado en el inciso (a) como exacto.

8.63. La **concentración por congelación** se utiliza para producir concentrados de jugo de fruta. Una corriente de jugo de fruta fresco que contiene 12% por peso de sólidos solubles en agua a 20°C, se combina con una corriente de recirculación para formar un preconcentrado que se alimenta a un cristalizador. Una vez en él, la mezcla se enfría hasta −7°C, de modo que cristalizan 20,000 kg/h de hielo. El lodo que sale del cristalizador contiene 10% por peso de hielo y se alimenta a un filtro. El filtrado, que contiene 45% por peso de sólidos disueltos, se retira como producto del proceso. El lodo restante, que contiene todo el hielo y parte del concentrado (y también 45% de sólidos disueltos), se envía a un separador, que elimina con limpieza todo el hielo. El líquido residual es la corriente de recirculación que se combina con la alimentación fresca para formar el preconcentrado.

(a) Determine las velocidades (kg/h) a las cuales se alimenta el jugo de frutas y se produce el concentrado y la velocidad de flujo másico (kg/h) y la concentración de sólidos del preconcentrado.

(b) Calcule los requerimientos de enfriamiento (kW) del congelador, suponiendo que la temperatura de la corriente de recirculación es de 0°C y la capacidad calorífica de todas las soluciones es 4.0 kJ/(kg·°C).

8.64. Una mezcla que contiene 35.0 mol% de *n*-butano y el balance de isobutano a 10°C, entra a un intercambiador de calor a razón de 24.5 kmol/h y a presión lo bastante alta para que la mezcla sea líquida. El intercambiador se diseñó para calentar y vaporizar el líquido y calentar la mezcla de vapor hasta 180°C. El fluido de calentamiento es un líquido de alto peso molecular, con capacidad calorífica constante $C_p = 2.62$ kJ/(kg·°C). Éste entra al intercambiador a 215°C y fluye a contracorriente de la mezcla de hidrocarburos.

(a) Estime la presión mínima (bar) requerida para que el hidrocarburo que se alimenta sea líquido. Emplee en sus cálculos la ley de Raoult y el diagrama de Cox (figura 6.1-4).

(b) Suponiendo que las capacidades caloríficas y los calores de vaporización del *n*-butano y del isobutano son independientes de la presión (de manera que pueda emplear los valores de las tablas B.1 y B.2), calcule el cambio de entalpia $\Delta\dot{H}$(kJ/h) que sufre la mezcla de hidrocarburos en el intercambiador de calor. Indique las trayectorias de proceso empleadas para el *n*-butano y el *i*-butano en sus cálculos. (*Sugerencia:* como este libro no incluye las capacidades caloríficas para el *n*-butano y el *i*-butano líquidos, utilice trayectorias de proceso que no requieran de ellas.)

(c) Según los cálculos de diseño del intercambiador de calor, la temperatura de salida del fluido de calentamiento debe ser 45°C. Suponiendo que todo el calor que pierda el fluido de calentamiento se transfiera a la mezcla de hidrocarburos, ¿cuál será la velocidad requerida de flujo másico del fluido de calentamiento $\dot{m}_{\text{hf}}$ (kg/h)?

(d) Cuando el intercambiador de calor se corre con $\dot{m}_{\text{hf}}$ igual al valor calculado en el inciso (b), se mide la temperatura de salida de la mezcla de hidrocarburos, y se determina que es de apenas 155°C, en vez del valor de diseño de 180°C. El operador del proceso observa que el exterior del intercambiador se siente caliente al tacto, lo cual indica que parte del calor que pierde el fluido de calentamiento escapa hacia el medio en la planta, en vez de transferirse a la mezcla de hidrocar-

buros. Tras discutir el caso con el ingeniero de producción, el operador aumenta poco a poco la velocidad de flujo del fluido de calentamiento y sigue vigilando la temperatura de salida del hidrocarburo. Cuando la velocidad de flujo alcanza 2540 kg/h, las temperaturas del fluido de salida se nivelan a sus valores de diseño (180°C para el hidrocarburo y 45°C para el fluido de calentamiento ¿A qué velocidad (kJ/h) se transfiere calor del intercambiador al aire de la planta?

(e) Cuando el fluido del calentamiento sale del intercambiador pasa por un calentador, que eleva su temperatura de nuevo a 215°C, y después se recircula al intercambiador. ¿Cómo se reducen las utilidades del proceso por la pérdida de calor del intercambiador al medio? (Intente pensar en dos costos ocasionados por la pérdida de calor.)

(f) El ingeniero propone incrementar el aislamiento del intercambiador de calor para recortar las pérdidas caloríficas y reducir la velocidad requerida de flujo del fluido de calentamiento. ¿Cuáles serían las ventajas y desventajas de las dos respuestas propuestas para resolver el problema de pérdida de calor (agregar un aislante contra incrementar la velocidad de flujo del fluido de calentamiento)? ¿Cuál sería la mejor respuesta a largo plazo y por qué?

8.65. Una mezcla líquida de benceno y tolueno que contiene 50.0% por peso de benceno a 90°C y presión P_0, se alimenta a razón de 32.5 m^3/h a un **evaporador ultrarrápido**, un tanque con calentamiento que se mantiene a una presión $P_{tanque} \ll P_0$. Cuando la alimentación se expone a la presión reducida en esta unidad, una porción de la misma se evapora. Las corrientes de producto líquido y de vapor se encuentran en equilibrio, a 75°C y P_{tanque}. El producto líquido contiene 43.9 mol% de benceno. Al llevar a cabo los cálculos solicitados, suponga aditividad de volumen del benceno líquido y el tolueno —utilice la ley de Raoult y la ecuación de Antoine si es necesario—, y desprecie el efecto de la presión sobre la entalpia.

(a) Calcule la velocidad de flujo molar (mol/s) y la composición molar (fracciones molares de los componentes) de la corriente de alimentación. Después calcule el valor mínimo de P_0(atm) necesario para mantener la corriente de alimentación en estado líquido hasta que entre al tanque de vaporización ultrarrápida.

(b) Calcule P_{tanque}(atm), la fracción molar de benceno en el vapor y las velocidades de flujo molar de los productos líquido y de vapor.

(c) Calcule la velocidad de alimentación necesaria en kilowatts.

(d) Una hora después de que se arranca el sistema, se corre un análisis cromatográfico del vapor producido y se determina que la fracción molar del benceno es 3% más alta que el valor calculado en el inciso (b). Se revisan de nuevo la temperatura y presión del sistema y se verifica que son correctas. Dé varias explicaciones posibles para la discrepancia entre los valores calculados y los medidos.

(e) Explique en forma breve por qué es más baja la temperatura del producto que la de la alimentación. ¿Qué se requeriría para que la unidad funcionara de manera isotérmica?

***8.66.** Un tanque de evaporación ultrarrápida adiabática se va a usar para separar una mezcla líquida de dos sustancias (A y B). La alimentación entra a una temperatura T_F y alta presión, y se somete a evaporación ultrarrápida a baja presión, P, por lo que su temperatura desciende hasta T. Asumiendo una base de 1 mol/s de alimentación, sean

$\dot{n}_L, \dot{n}_V$ = velocidades de flujo molar del producto líquido y en vapor

x_F, x, y = fracciones molares de A en la alimentación y de los productos líquido y en vapor

$p_A^*(T), p_B^*(T)$ = presiones de vapor de A y B

T_{RA}, T_{RB} = temperaturas de referencia para los cálculos de entalpia

$\hat{H}_{AF}(T_F),\ \hat{H}_{AL}(T),\ \hat{H}_{AV}(T)$, $\hat{H}_{BF}(T_F),\ \hat{H}_{BL}(T),\ \hat{H}_{BV}(T)$ } entalpias específicas de A y B en la alimentación, el producto líquido y el producto vapor, en relación con T_{RA} y T_{RB}

(a) Derive las siguientes relaciones de la ley de Raoult y de los balances de materia y energía para el tanque de evaporación ultrarrápida:

$$x = \frac{P - p_B^*(T)}{p_A^*(T) - p_B^*(T)} \tag{1}$$

$$y = x p_A^*(T) / P \tag{2}$$

$$\dot{n}_L = \frac{y - x_F}{y - x} \tag{3}$$

*Problema de computadora.

$$\dot{n}_V = 1 - \dot{n}_L \quad (4)$$

$$\Delta\dot{H} = \dot{n}_L[x\hat{H}_{AL}(T) + (1-x)\hat{H}_{BL}(T)] + \dot{n}_V[y\hat{H}_{AV}(T) + (1-y)\hat{H}_{BV}(T)] - [x_F\hat{H}_{AF}(T_F) + (1-x_F)\hat{H}_{BF}(T_F)] = 0 \quad (5)$$

(b) Escriba un programa de hoja de cálculo para llevar a cabo los cálculos de evaporación ultrarrápida para una mezcla de alimentación de *n*-pentano y *n*-hexano. Cuando calcule las entalpias de estas especies, debe usar las siguientes fórmulas de capacidad calorífica para el líquido y el vapor, respectivamente:

$$C_{pl} = a_l$$
$$C_{pv} = a_v + b_v T(°C)$$

La hoja de cálculo debe tener la siguiente forma. Algunos valores se dan, otros deben consultarse en tablas de datos y el resto deben calcularse con las ecuaciones 1 a 5 y las fórmulas adecuadas para las entalpias específicas.

Capítulo 8—Problema 8.66								
Tref = 25 grados C								
Compuesto	A	B	C	al	av	bv	T_{peb}	DHv
n- pentano	6.85221	1064.63	232.000	0.195	0.115	3.41 E-4	36.07	25.77
n-hexano				0.216	0.137	4.09E-4		
xF	0.5	0.5	0.5	0.5				
Tf (grados C)	110	110	150					
P(mm Hg)	760	1000	1000					
HAF (kJ/mol)								
HBF (kJ/mol)								
T (grados C)	80.0							
pA* (mm Hg)								
pB* (mm Hg)								
x								
y								
nL (mol/s)								
nV (mol/s)								
HAL (kJ/mol)								
HBL (kJ/mol)								
HAV (kJ/mol)								
HBV (kJ/mol)								
DH (kJ/s)	−51.333							

En esta tabla, A, B y C son constantes de la ecuación de Antoine; al, av y bv son los coeficientes para las fórmulas de capacidad calorífica dadas; T_{peb}(°C) y DH_V(kJ/mol)($\Delta \hat{H}_V$) son el punto de ebullición normal y el de calor de vaporización; xF(mol pentano/mol) es la fracción molar de pentano en la alimentación; Tf (°C) es la temperatura de alimentación, P(mm Hg) es la presión del sistema; HAF ($\hat{H}_{AF}$) y HBF ($\hat{H}_{BF}$) son las entalpias específicas del pentano y el hexano en la corriente de alimentación; pA* es la presión de vapor del n-pentano (que se determinará con la ecuación de Antoine); x y nL (x y $\dot{n}_L$) son la fracción molar de pentano en la corriente de producto líquido y la velocidad de flujo molar de dicha corriente, respectivamente; y nV son las propiedades correspondientes de la corriente de producto en vapor; HAL es la entalpia específica del pentano en la corriente de producto líquido; y DH ($\Delta \dot{H}$) es la expresión dada en la ecuación 5 para el cambio de entalpia total desde la entrada hasta la salida.

Introduzca las constantes y fórmulas adecuadas para A, B, C, al, av, bv, T_{peb} y DHv para *n*-pentano y *n*-hexano, una aproximación inicial para T en la Columna 2 (= 80.0), y las fórmulas adecuadas para las demás variables en la Columna 2. Después, haga variar el valor de T hasta que el valor de $\Delta\dot{H}$ se acerque a 0 de la manera adecuada, empleando la herramienta *goalseek* si su programa de hoja de cálculo la incluye. El valor de $\Delta\dot{H}(-51.33$ kJ/s), que corresponde a la aproximación inicial de 80°C, aparece en la segunda columna de la tabla. Su hoja de cálculo debe generar el mismo valor.

Tras completar los cálculos a la segunda columna, copie las fórmulas a la tercera y cuarta columnas, y lleve a cabo los cálculos para estos dos conjuntos de valores de los parámetros de entrada. Indique cómo afecta el aumento de presión del sistema y la temperatura de alimentación a la fracción de alimentación que se vaporiza (nV) y a la temperatura final del sistema (T). Explique, en pocas palabras, por qué sus resultados resultan lógicos.

***(c)** Escriba un programa de computadora para leer e imprimir los valores de x_F, T_F(°C) y P(mm Hg) y para cada uno de los componentes de la mezcla de alimentación, los coeficientes de la ecuación de Antoine, una temperatura de referencia (p. ej., 25°C), la capacidad calorífica del líquido (suponiendo que es constante), el punto de ebullición normal, el calor de vaporización y los coeficientes de una fórmula de capacidad calorífica del vapor de dos términos $C_p = a + bT$. Luego, haga que el programa ejecute un procedimiento de prueba y error para calcular e imprimir la temperatura del tanque de evaporación ultrarrápida y las velocidades de flujo y composiciones de las corrientes de producto en vapor y líquido.

Un procedimiento sencillo, aunque poco eficiente, es asumir un valor para T (T_F constituye una primera aproximación razonable), resolver las ecuaciones 1 a 4 de manera sucesiva, y después evaluar el lado izquierdo de la ecuación 5 (que es igual a $\Delta\dot{H}$ para la temperatura asumida y debe ser positivo cuando $T = T_F$). A continuación, se reduce el valor de T en una cantidad fija pequeña, como 0.5°C, y se repite el procedimiento hasta que el signo de $\Delta\dot{H}$ cambia de positivo a negativo de una T a la siguiente. La T verdadera (para la cual $\Delta\dot{H} = 0$) debe encontrarse entre los dos últimos valores supuestos y puede estimarse por interpolación lineal. Cuando calcule las entalpias específicas, use las fórmulas de capacidad calorífica para el pentano y el hexano del inciso (b).

La figura P8.1 muestra el diagrama de flujo para un programa con el fin de instrumentar este procedimiento. Escriba el programa y pruébelo, estimando la temperatura del tanque de evaporación ultrarrápida y las velocidades de flujo de las corrientes de producto (mol/s) y sus composiciones (fracciones molares) para la vaporización ultrarrápida de un mol/s de una mezcla equimolar de *n*-pentano (A) y *n*-hexano (B) si la temperatura de alimentación es 110°C y la presión del tanque es 1.0 atm.

8.67. Una corriente de vapor saturado que contiene 10.9 mol% de propano, 75.2% de isobutano y 13.9% de *n*-butano, pasa de la parte superior de una columna de destilación a un condensador total. Setenta y cinco por ciento del condensado se regresa a la columna como reflujo, y el resto se retira de la columna, como producto del domo, a razón de 2500 kmol/h.

Es necesario decidir si es conveniente usar un refrigerante o agua de enfriamiento en el condensador. Si se emplea el refrigerante se alimentará al condensador como líquido y se vaporizará con el calor liberado por el vapor en condensación de la columna. La presión del refrigerante debe ser tal que la vaporización se lleve a cabo a −6°C, temperatura a la cual $\Delta\hat{H}_v = 151$ kJ/kg. La otra opción requiere que el agua de enfriamiento se tome de un río cercano a su temperatura promedio de 25°C en el verano. Para evitar problemas ambientales, la temperatura del agua que se regrese al río no debe ser mayor de 34°C. Con cualquiera de estos sistemas, la temperatura del condensado debe ser 6°C mayor que la de salida del enfriamiento, de manera que si se emplea el refrigerante, el condensado saturado debe tener una temperatura de 0°C, y si se utiliza agua de enfriamiento, el condensado saturado debe estar a 40°C. La presión del condensador se fijará al valor mínimo necesario para condensar todo el vapor, es decir, el condensado se en-

*Problema de computadora.

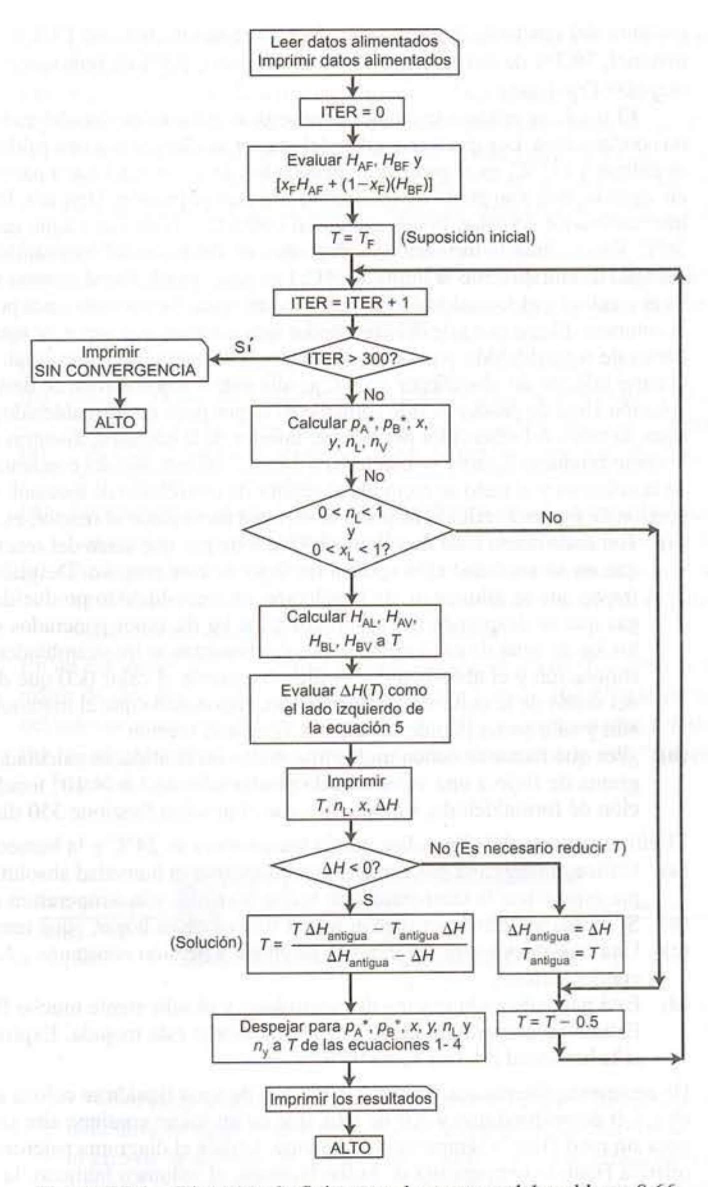


Figura P8.1 Diagrama de flujo para el programa del problema 8.66.

contrará a su temperatura de punto de burbuja a la presión del condensador. Puede emplear la ley de Raoult para todos los cálculos de punto de burbuja y punto de rocío (vea la sección 6.4c).

(a) Suponga que se usa el refrigerante para el enfriamiento. Estime la presión del condensador P(mm Hg); la temperatura T_f(°C) del vapor alimentado al condensador, suponiendo que el vapor se encuentre en su punto de rocío a la presión P, y la velocidad de flujo de refrigerante que se requiere (kg/h).

(b) Repita el inciso (a) suponiendo que se alimenta agua de enfriamiento al condensador.

(c) ¿Qué otros datos requeriría para decidir entre las dos opciones?

8.68. Se produce formaldehído a partir de metanol en un reactor de oxidación catalítica donde se llevan a cabo las siguientes reacciones:

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$$
$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

La corriente de metanol se une con una corriente de recirculación que también contiene metanol, y la corriente combinada se alimenta al reactor de conversión. Asimismo, entran al reactor aire (para oxidar parte del hidrógeno producido en la reacción de conversión del metanol) y vapor (para controlar la tem-

peratura del reactor). El gas producido en el reactor contiene 19.9 mol% de formaldehído, 8.34% de metanol, 30.3% de nitrógeno, 0.830% de oxígeno, 5.0% de hidrógeno y 35.6% de vapor de agua y está a 600°C y 1 atm.

El siguiente proceso se emplea para separar el formaldehído del metanol sin reaccionar y de los gases no condensables. Los gases que salen del reactor se alimentan a una caldera de calor de desecho, en la cual se enfrían a 145°C, en el proceso de generación de vapor a 3.1 bar a partir de agua líquida saturada (es decir, agua líquida a su punto de ebullición) a la misma presión. Después, los gases se enfrían a 100°C en un intercambiador de calor, donde entran en contacto térmico con agua de enfriamiento que se alimenta a 30°C. Para reducir la formación de depósitos en los tubos del intercambiador, el aumento de temperatura del agua de enfriamiento se limita a 15°C. Los gases ya fríos se alimentan a una columna de absorción, donde el metanol y el formaldehído se absorben en agua. Se alimenta agua pura a 20°C en la parte superior de la columna. El gas que sale del absorbedor está saturado con vapor de agua a 27°C y 1 atm y contiene 200 partes de formaldehído por millón de partes (en volumen) de gas total. La solución acuosa que sale de la parte inferior del absorbedor a 88°C se alimenta a una columna de destilación que funciona a 1 atm. La solución final de producto, que contiene 37% por peso de formaldehído, 1% de metanol y el balance de agua, se retira del rehervidor por la parte inferior de la columna, mientras que el vapor de metanol puro sale como producto ligero y se condensa a 1 atm. Una porción del condensado se refluye a la parte superior de la columna y el resto se recircula al reactor de conversión de metanol. La proporción del reflujo, o proporción de metanol refluido respecto al metanol recirculado al reactor, es 2.5:1.

(a) Tomando como base de cálculo 100 mol de gas que salen del reactor de conversión, dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo de este proceso. Después, calcule los moles de metanol fresco que se alimentan, de la solución de formaldehído producida, del metanol recirculado y del gas que se desprende del absorbedor, los kg de vapor generados en la caldera de recuperación y los kg de agua de enfriamiento que se alimentan al intercambiador de calor entre la caldera de recuperación y el absorbedor. Por último, calcule el calor (kJ) que debe retirarse en el condensador del domo de la columna de destilación, suponiendo que el metanol entra como vapor saturado a 1 atm y sale como líquido saturado a la misma presión.

(b) ¿Por qué factor se deben multiplicar todas las cantidades calculadas para ajustar la escala del diagrama de flujo a una velocidad de producción de 3.6×10^4 toneladas métricas por año de solución de formaldehído, suponiendo que el proceso funcione 350 días al año?

8.69. El último reporte del clima dice que la temperatura es 24°C y la humedad relativa es 50%.

(a) Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la humedad absoluta, el volumen húmedo, la entalpia específica, la temperatura de bulbo húmedo, y la temperatura del punto de rocío del aire.

(b) Si monta un termómetro en el portal trasero de su hogar, ¿qué temperatura medirá?

(c) Una muestra de aire del exterior se enfría a presión constante. ¿A qué temperatura se iniciaría la condensación?

(d) Está nadando en la piscina del vecindario y al salir siente mucho frío hasta que se seca, ¿por qué? Estime la temperatura de su piel mientras aún está mojada. Explique su respuesta. ¿Qué diferiría si la humedad relativa fuera 98%?

8.70. Un recipiente abierto que contiene 0.205 lb_m de agua líquida se coloca en un cuarto vacío de 5 ft de ancho, 4 ft de profundidad y 7 ft de alto, que en un inicio contiene aire seco a 90°F. Toda el agua se evapora sin modificar la temperatura ambiente. Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la humedad relativa final, la temperatura de bulbo húmedo, el volumen húmedo, la temperatura del punto de rocío y la entalpia específica del aire de la habitación. Considere que el peso molecular del aire seco es 29.0 y, por simplicidad, suponga que la masa de aire seco en la habitación permanece constante, a su valor inicial.

8.71. El **psicrómetro de cabestrillo** es un dispositivo que se emplea para medir la humedad del aire. Una tela porosa (la **mecha**) se envuelve en torno al bulbo de un termómetro de mercurio, mismo que después se hace dar vueltas en el aire. Al evaporarse el agua de la mecha, la temperatura del bulbo del termómetro desciende, para estabilizarse al final a la temperatura de bulbo húmedo del aire. La temperatura de bulbo seco se lee mediante un segundo termómetro montado sobre el cabestrillo.

Un día de verano, el meteorológico reporta una temperatura de 33°C y una humedad relativa de 40%. Usted se seca el sudor de la frente y comenta con un amigo que apostaría 5 dólares a que el reporte está mal, y que la humedad relativa es mayor de 80%. Su amigo pone de inmediato un billete de 5 dólares sobre la mesa aceptando su apuesta. Usted saca su psicrómetro de cabestrillo, lo hace girar y lee que la temperatura de bulbo seco es de 35°C y la de bulbo húmedo es 27°C. ¿Quién gana la apuesta?

8.72. Un matraz cerrado de 2.00 litros contiene aire húmedo a 40°C. El matraz se enfría despacio, y cuando la temperatura llega a 20°C, se hacen visibles gotas de humedad sobre sus paredes. Aunque la presión del matraz cambia cuando la temperatura desciende, permanece lo bastante cercana a 1 atm para que el diagrama psicrométrico sea una representación cercana del comportamiento del sistema durante el proceso. Emplee el diagrama para resolver los siguientes problemas:

(a) ¿Qué valor tienen la humedad relativa, la humedad absoluta y la temperatura de bulbo húmedo de aire a 40°C?

(b) Calcule la masa de agua en el matraz. (Vea el ejemplo 8.4-5.)

(c) Calcule el cambio de entalpia en joules que sufre el aire al pasar de 40°C a 20°C.

(d) Escriba el balance de energía para este proceso de sistema cerrado, considerando que el aire húmedo dentro del matraz es el sistema, y úselo para calcular el calor en joules que debe transferirse del aire para lograr el enfriamiento. (Suponga comportamiento ideal del gas, de modo que $\hat{H} = \hat{U} + RT$.)

8.73. Unos sólidos húmedos pasan por un secador continuo. El aire caliente y seco entra a dicho secador a razón de 400 kg/min y recoge el agua que se evapora de los sólidos. El aire húmedo que sale del secador a 50°C contiene 2.44% por peso de vapor de agua, y pasa por un condensador donde se enfría a 10°C. La presión de 1 atm es constante en todo el sistema.

(a) ¿A qué velocidad (kg/min) se evapora agua en el secador?

(b) Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la temperatura de bulbo húmedo, la humedad relativa, el punto de rocío y la entalpia específica del aire que sale del secador.

(c) Use el diagrama psicrométrico para estimar la humedad absoluta y la entalpia específica del aire que sale del condensador.

(d) Emplee los resultados de los incisos (b) y (c) para calcular la velocidad de condensación del agua (kg/min) y la velocidad a la cual se debe transferir calor del condensador (kW).

(e) Si el secador funciona de manera adiabática, ¿qué conclusión puede sacar respecto a la temperatura del aire de entrada? Explique su razonamiento en pocas palabras. ¿Qué información adicional necesitará para calcular esta temperatura?

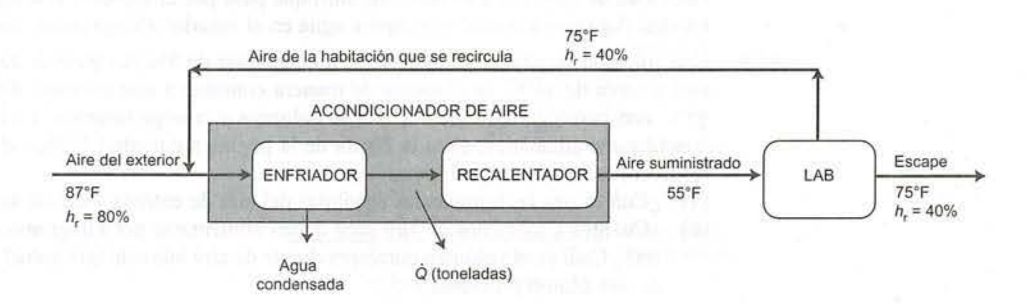
8.74. En un día incómodo del verano, el aire se encuentra a 87°F y 80% de humedad relativa. El acondicionador de aire del laboratorio debe suministrar 1.00×10^3 ft^3/min de aire a 55°F para mantener el aire del interior a una temperatura promedio de 75°F y con humedad relativa de 40%.

(a) Si el interruptor de ventilación del aire acondicionado está "abierto", el aire del exterior entra a la unidad, como se muestra abajo.



El acondicionador enfría el aire a una temperatura lo bastante baja para condensar la cantidad necesaria de agua y recalentarla a 55°F, punto en el cual tiene la misma humedad absoluta que el aire de la habitación. Utilice el diagrama psicrométrico para estimar la velocidad (lb$_m$/min) a la cual se condensa el agua, la temperatura a la cual se debe enfriar el aire para condensar el agua a esta velocidad y las toneladas netas de enfriamiento necesarias ($\dot{Q}$) donde 1 ton de enfriamiento = −12,000 Btu/h. [*Nota:* el volumen húmedo del aire suministrado (a 55°F), el cual es difícil de leer en el diagrama psicrométrico, es 13.07 ft^3/lb$_m$ de aire seco, y la capacidad calorífica del agua líquida es 1.0 Btu/(lb$_m$·°F).]

(b) Si el interruptor de ventilación está "cerrado" (como es lo normal), el aire del interior se recircularía en el acondicionador como se muestra en el siguiente diagrama.

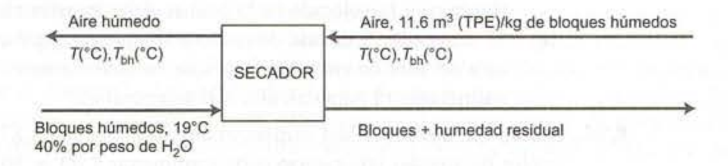


La relación de recirculación (ft^3 recirculados/ft^3 extraídos) es 6:1. Calcule la velocidad de condensación y el requerimiento de enfriamiento total en toneladas, si el aire acondicionado se suministra a las mismas velocidad, temperatura y humedad relativa que en el inciso (a). ¿Qué porcentaje de la carga de enfriamiento del acondicionador se ahorra al recircular el aire? Explique en sus propias palabras por qué la velocidad de enfriamiento es menor cuando el aire de la habitación se recircula, en vez de que todo el aire se traiga del exterior.

(c) Se requeriría una carga de enfriamiento aún más baja si *todo* el aire que pasa por el acondicionador se recirculara en vez de sus ⁶⁄₇ partes, eliminando así la necesidad de aire exterior y de escape. ¿Por qué sería ésta una mala idea? (*Sugerencia:* piense en la gente que trabaja en el laboratorio.)

8.75. Unos bloques de madera húmeda se secan en un secador rotatorio continuo que funciona a presión atmosférica. Los bloques entran a 19°C, contienen 40% por peso de agua, y deben salir con un contenido menor de 15%. Se alimenta aire caliente al secador a razón de 11.6 m^3(TPE)/kg de bloques húmedos.

Vigilar el rendimiento del secador muestreando los bloques de salida y determinando su contenido de humedad de manera directa resultaría un proceso demasiado tedioso y casi imposible de automatizar. En vez de ello, se montan termómetros de bulbo húmedo y bulbo seco en las líneas de entrada y salida del aire, y se determina el contenido de humedad de los bloques que salen mediante un balance de materia.



Después de que la unidad comienza a funcionar, se determina que la temperatura de bulbo seco del aire de entrada es 100°C, y la de bulbo húmedo es lo bastante baja como para considerar que el contenido de humedad del aire es despreciable. Se ve que la temperatura de bulbo seco del aire que sale es 38°C y la de bulbo húmedo es 29°C.

(a) Utilice el diagrama psicrométrico para calcular la humedad absoluta (kg H_2O/kg aire seco) y la entalpia específica (kJ/kg aire seco) de la corriente de aire que sale. Después, calcule la masa de agua en el aire de salida por kilogramo de bloques húmedos alimentados, suponiendo que el aire seco tiene un peso molecular de 29.0.

(b) Calcule el contenido de humedad de los bloques que emergen y determine si se ha alcanzado la especificación de diseño de menos de 15% de H_2O.

(c) Si el funcionamiento de la unidad es adiabático y la capacidad calorífica de los bloques secos es 2.10 kJ/(kg·°C), ¿cuál será la temperatura de salida de dichos bloques? (Al estimar la entalpia específica del aire de entrada, recuerde que la temperatura de referencia para aire seco empleada para construir el diagrama psicrométrico de la figura 8.4-1 es 0°C.)

8.76. El aire a 45°C (temperatura de bulbo seco) y humedad relativa de 10%, se va a humedecer en forma adiabática a 60% de humedad relativa.

(a) Emplee el diagrama psicrométrico para estimar la temperatura de saturación adiabática del aire.

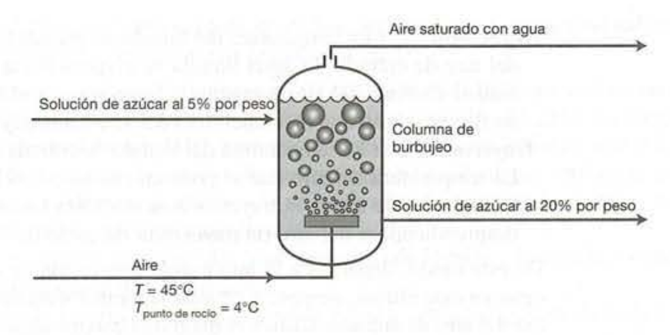
(b) Estime la temperatura final de aire y la velocidad a la cual se le debe agregar agua para humedecer 15 kg/min de aire de entrada. (Ver ejemplo 8.4-7.)

8.77. Aire a 50°C con punto de rocío de 4°C entra a un secador textil a razón de 11.3 m^3/min y sale saturado. El secador funciona adiabáticamente. Utilice el diagrama psicrométrico para determinar la humedad absoluta y el volumen húmedo del aire de entrada, y luego utilice el resultado para determinar la velocidad de flujo del aire *seco* (kg/min) que pasa por el secador, la temperatura final del aire y la velocidad (kg/min) a la cual se evapora agua en el secador. (*Sugerencia:* consulte la sección 8.4e.)

8.78. Una solución de azúcar en agua se va a concentrar de 5% por peso de azúcar a 20%. La solución, que está a cerca de 45°C, se alimenta de manera continua a una columna de burbujeo. Se burbujea aire a 45°C con punto de rocío de 4°C por la columna y emerge saturado. La humidificación del aire puede considerarse adiabática. (Vea la figura de la página siguiente.) Utilice el diagrama psicrométrico para resolver los siguientes problemas.

(a) ¿Cuáles son las humedades absolutas del aire de entrada y del de salida?

(b) ¿Cuántos kilogramos de aire seco deben alimentarse por kilogramo de solución de azúcar que entra? ¿Cuál es el volumen correspondiente de aire húmedo que entra? (También use el diagrama para este último problema.)



8.79. El aire frío a 20°F, 760 mm Hg de presión y con 70% de humedad relativa, se acondiciona haciéndolo pasar por un banco de serpentines de calentamiento, después por un aspersor de agua, y por último a través de un segundo conjunto de serpentines de calentamiento. Al pasar por el primer banco de serpentines, el aire se calienta a 75°F. La temperatura del agua que se suministra a la cámara de aspersión se ajusta a la de bulbo húmedo del aire que ingresa a la cámara, de modo que se puede suponer que la unidad de humidificación opera en forma adiabática. Se requiere que el aire que emerge de la unidad de acondicionamiento esté a 70°F y tenga 35% de humedad relativa. Utilice la figura 8.4-2 para resolver los siguientes problemas.

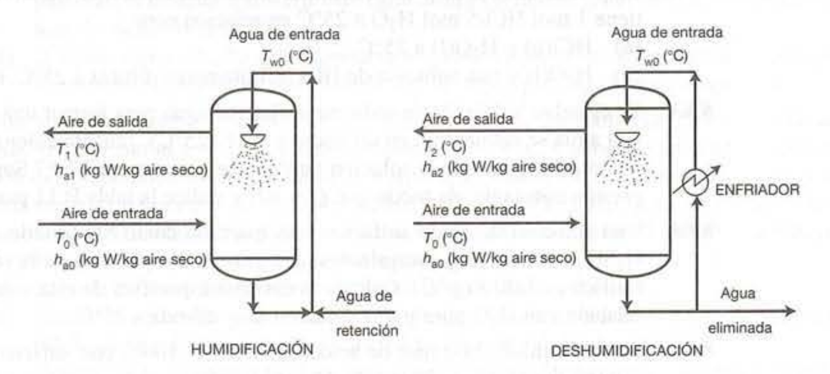
(a) Calcule la temperatura del agua que se suministra a la cámara de aspersión, y la humedad relativa y la temperatura de bulbo seco del aire que sale de dicha cámara.

(b) Determine la masa de agua evaporada (lb_m) por pie cúbico de aire que se alimenta a la unidad de acondicionamiento.

(c) Estime las velocidades de transferencia de calor necesarias (Btu/ft^3 de entrada) en cada uno de los bancos de serpentines de calentamiento.

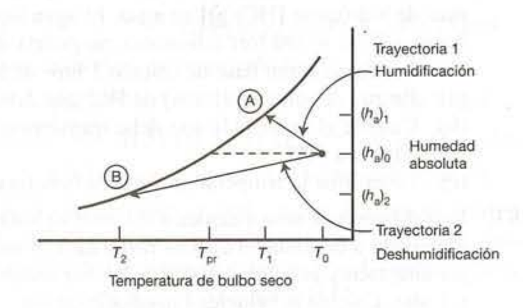
(d) Dibuje un diagrama psicrométrico y señale la trayectoria que sigue el aire en cada uno de los tres pasos de este proceso.

8.80. El **enfriado por lluvia** es una técnica para enfriar y humidificar o deshumidificar el aire, poniéndolo en contacto con una aspersión de agua líquida.



El agua líquida que sale de la torre se recircula y, en el caso de la deshumidificación, se enfría antes de devolverla a la torre.

A continuación se muestran las dos posibles trayectorias del diagrama psicrométrico correspondientes a las dos temperaturas distintas del líquido de entrada. En el diagrama, T_0 y T_{pr} son la temperatura de bulbo seco del aire de entrada y el punto de rocío, respectivamente.



Trayectoria Ⓐ: La temperatura del líquido de entrada (T_{w0}) se encuentra por encima del punto de rocío del aire de entrada. El agua líquida se evapora hacia el aire sobrecalentado, provocando que la humedad absoluta del aire aumente (la trayectoria se eleva), y la evaporación y el contacto con el líquido frío provocan que la temperatura del aire disminuya (la trayectoria se desplaza hacia la izquierda).

Trayectoria Ⓑ: La temperatura del líquido de entrada es inferior al punto de rocío del aire de entrada. La temperatura del aire que se pone en contacto con la aspersión fría desciende por debajo del punto de rocío (de nuevo la trayectoria se desplaza hacia la izquierda) y el vapor de agua se condensa, desprendiéndose del aire (la trayectoria desciende).

De este modo, llegamos a la interesante conclusión de que *es posible retirar agua del aire asperjando agua en este último*, siempre y cuando la temperatura del líquido de entrada sea inferior al punto de rocío del aire de entrada. Utilice el diagrama psicrométrico para resolver los siguientes problemas de enfriado por lluvia.

(a) Una torre de aspersión se emplea para enfriar y humidificar aire con temperaturas de bulbo seco y bulbo húmedo de 40°C y 18°C, respectivamente. El aire emerge de la torre a 20°C. El funcionamiento de la torre es tal, que el aire sigue una curva de humidificación adiabática (una línea de temperatura constante de bulbo húmedo sobre el diagrama psicrométrico). ¿Qué cantidad de agua debe agregarse como compensación por kilogramo de aire seco tratado?

(b) Una corriente de aire a 37°C y con 50% de humedad relativa, que fluye a velocidad de 1250 kg/h, se enfriará a 15°C y se deshumidificará en una torre de aspersión. El aire que emerge de la torre está saturado. El agua líquida sale de la torre a 12°C; parte se retira, y el resto se enfría y se recircula. No se transfiere calor de la torre a sus alrededores. Calcule la velocidad (kg/h) a la cual se debe retirar agua del ciclo de recirculación y el trabajo de calentamiento sobre el enfriador (kW). (*Sugerencia:* use un balance de energía total para este último cálculo.)

8.81. El calor de solución del amoniaco en agua a 1 atm es

$$\Delta\hat{H}_s(25°C, r = 2 \text{ mol } H_2O/\text{mol } NH_3) = -78.2 \text{ kJ/mol}$$

Calcule el cambio de entalpia que acompaña a la solución de 400 mol de NH_3 en 800 mol de agua a 25°C y 1 atm.

8.82. Emplee la tabla B.11 para determinar la entalpia específica (kJ/mol HCl) del ácido clorhídrico que contiene 1 mol HCl/5 mol H_2O a 25°C en relación con:

(a) HCl(g) y H_2O(l) a 25°C.

(b) H_2O(l) y una solución de HCl infinitamente diluida a 25°C. (Observe la ecuación 8.5-2.)

8.83. Se disuelve hidróxido de sodio en suficiente agua para formar una solución de 20.0 mol%. Si el NaOH y el agua se encuentran en un inicio a 77°F (25°C), ¿cuánto calor (Btu/lb de solución de producto) debe retirarse para que la solución también se encuentre a 77°F? Suponga que el proceso se desarrolla a presión constante, de modo que $Q = \Delta H$ y utilice la tabla B.11 para evaluar $\Delta\hat{H}_s$.

8.84. Una solución de ácido sulfúrico está marcada como 8N (donde 1N = 1 g-equivalente/L y 1 mol de H_2SO_4 contiene 2 g-equivalentes). La gravedad específica de la solución es 1.230, y su capacidad calorífica es 3.00 J/(g·°C). Calcule la entalpia específica de esta solución (en kJ/mol H_2SO_4) a 60°C, en relación con H_2O pura y una solución muy diluida a 25°C.

8.85. Se van a diluir 2.00 mol de ácido sulfúrico al 100% con suficiente agua para producir una solución acuosa que contenga 30 mol%. El ácido y el agua se encuentran al principio a 25°C.

(a) ¿Cuánto calor tendrá que eliminarse para mantener la solución final a 25°C?

(b) Suponga que el matraz tiene una masa de 150 g, y que la capacidad calorífica de este y su contenido es 3.30 J/(g·°C). Si el matraz está lo bastante aislado para considerarlo adiabático, ¿cuál será la temperatura final de la solución?

8.86. Una solución 8 molar de ácido clorhídrico, GE = 1.12, $C_p = 2.76$ J/(g·°C) se produce absorbiendo cloruro de hidrógeno [HCl(g)] en agua. El agua líquida entra al absorbedor a 25°C y se alimenta HCl gaseoso a 20°C y 790 torr (absoluta). Se podría decir que todo el HCl que se alimenta a la columna se absorbe. Tome como base de cálculo 1 litro de la solución de producto.

(a) Estime el volumen (litros) de HCl que debe alimentarse al absorbedor.

(b) Calcule el calor (kJ) que debe transferirse del absorbedor si desea que la solución de producto emerja a 40°C.

(c) Determine la temperatura final de la solución si el absorbedor opera en forma adiabática.

8.87. Una solución de sosa cáustica a 0.1 mol% (NaOH) se concentrará en un evaporador continuo. La solución entra a la unidad a 25°C a razón de 150 mol/min y se concentra hasta 5 mol% a 50°C. Se burbujea aire seco y caliente a 200°C y 1.1 bar absoluta por el evaporador, y sale saturado con agua a 50°C y 1 atm. Calcule la velocidad necesaria de flujo volumétrico del aire de entrada y la velocidad a la cual

se debe transferir calor hacia o desde la unidad. Suponga que la capacidad calorífica por masa unitaria de todas las soluciones en líquido es la del agua pura.

8.88. Se agrega agua en ácido sulfúrico puro en un matraz bien aislado que está en un inicio a 25°C y 1 atm, para producir una solución de ácido sulfúrico 4.00 molar (GE = 1.231). La temperatura final de la solución de producto debe ser 25°C, para que el agua añadida sea líquida y esté muy fría ($T < 25°C$) o sea una mezcla de agua líquida y hielo. Tome como base de cálculo un litro de la solución del producto y suponga que $Q = \Delta H$ para el proceso. Si necesita saber la capacidad calorífica del hielo, considere que es la mitad de la del vapor del agua líquida.

(a) Si sólo se agrega agua líquida, ¿qué masas (g) de H_2SO_4 y H_2O deberán mezclarse y cuál deberá ser la temperatura inicial del agua?

(b) Si se agrega una mezcla de agua líquida y hielo, ¿cuántos gramos de cada uno deben alimentarse?

8.89. El ácido orto-fosfórico (H_3PO_4) se produce como una solución acuosa diluida, que debe concentrarse antes de usarse. En una fábrica se van a concentrar 100 ton/día de una solución de P_2O_5 al 28% por peso [vea el inciso (a) de este problema] a 125°F en un evaporador único, para obtener P_2O_5 al 42% por peso. Se suministra calor al evaporador condensando vapor saturado a 27.5 psia. El evaporador debe operar a 3.7 psia, y hay una elevación del punto de ebullición de 37°F en la solución de P_2O_5 al 42% por peso que está en el evaporador (vea la sección 6.5c). El calor de solución del H_3PO_4 a 77°F puede tomarse como −5040 Btu/lb-mol de H_3PO_4 en relación con H_3PO_4(l) y H_2O(l). La capacidad calorífica de la solución al 28% es 0.705 Btu/(lb_m·°F) y la de la solución al 42% es 0.583 Btu/(lb_m·°F).

(a) Es convencional expresar las composiciones de las soluciones de ácido fosfórico en términos de % por peso de P_2O_5. Escriba la ecuación estequiométrica para la formación de ácido orto-fosfórico (PM = 98.00) a partir de pentóxido de fósforo (PM = 141.96), y utilícela para derivar la expresión siguiente:

$$\% \text{ por peso de } H_3PO_4 = 1.381(\% \text{ por peso de } P_2O_5)$$

(b) Calcule la relación (lb_m de agua evaporada/lb_m de solución de alimentación).

(c) Suponga que el agua evaporada se condensa después a presión constante de 3.7 psia. Determine la velocidad de flujo del condensado en gal/min. ¿Cuánto calor (Btu/min) puede recuperarse mediante la condensación de esta agua? ¿A qué temperatura se encontrará disponible este calor? (En otras palabras, si deseara transferir este calor a otra corriente, ¿cuál sería el límite superior de temperatura de dicha corriente?)

(d) ¿Cuánto vapor (lb_m/h) debe aportarse al sistema para evaporar la cantidad necesaria de agua? Reformule su respuesta en términos de lb_m de vapor por lb_m de agua evaporada.

8.90. Doscientos kilogramos por hora de una solución acuosa que contiene 20.0 mol% de acetato de sodio ($NaC_2H_3O_2$) entran a un cristalizador evaporativo a 60°C. Cuando la solución se expone a la baja presión del evaporador, 16.9% del agua se evapora, y la solución restante se concentra y hace que se formen cristales de acetato de sodio trihidratado ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O$). El producto es una mezcla en el equilibrio de cristales y una solución acuosa saturada que contiene 15.4 mol% de $NaC_2H_3O_2$. Todos los efluentes (cristales, solución y vapor de agua) están a 50°C.

(a) Calcule la velocidad de alimentación al cristalizador en kmol/h.

(b) Estime la velocidad de producción (kg/h) de cristales trihidratados y la velocidad de flujo másico (kg/h) de la solución líquida en la cual están suspendidos los cristales.

(c) Determine la velocidad (kJ/h) a la cual se debe transferir calor a o desde el cristalizador (diga qué sucede) empleando los siguientes datos de propiedades físicas:

$$(C_p)_{\text{todas las soluciones}} = 3.5 \text{ kJ/(kg·°C)}$$

$$(C_p)_{\text{cristales}} = 1.2 \text{ kJ/(kg·°C)}$$

$$(C_p)_{H_2O(v)} = 32.4 \text{ kJ/(kmol·°C)}$$

$$(\Delta \hat{H}_v)_{H_2O} = 4.39 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$$

Calor de solución del acetato de sodio anhidro:

$$\Delta \hat{H}_s(25°C) = -1.71 \times 10^4 \text{ kJ/kmol } NaC_2H_3O_2$$

Calor de hidratación: $NaC_2H_3O_2(s) + 3\,H_2O(l) \rightarrow NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O(s)$

$$\Delta \hat{H}(25°C) = -3.66 \times 10^4 \text{ kJ/kmol } NaC_2H_3O_2$$

8.91. Cincuenta mililitros de H_2SO_4 al 100% a 25°C se mezclan con 84.2 mL de agua líquida a 15°C. La capacidad calorífica de la solución que se produce es 2.43 J/(g·°C). Estime la temperatura máxima que puede alcanzar la solución de producto, e indique en qué condiciones se alcanzaría esta temperatura, empleando los datos de calor de mezcla de la tabla B.11.

8.92. Suponga que prepara una mezcla adiabática con m_A(g) de la especie A {peso molecular M_A, capacidad calorífica C_{pA}[J/(g·°C)]} a la temperatura T_{A0}(°C) y m_B(g) de la especie B (M_B, C_{pB}) a la temperatura T_{B0}. El calor de mezcla de A y B a 25°C es $\Delta\hat{H}_m$(r)(J/mol A en solución), donde $r = (m_B/M_B)/(m_A/M_A)$. La capacidad calorífica de la solución producida es C_{ps}[J/(g·°C)]. Todas las capacidades caloríficas pueden considerarse independientes de la temperatura.

(a) Derive una expresión para $T_{máx}$, la temperatura más alta que puede alcanzar la solución de producto en términos de las otras cantidades definidas. Indique las condiciones que deben cumplirse para poder alcanzar esta temperatura.

(b) Use su expresión para estimar $T_{máx}$ para un proceso en el cual se combinan 100.0 g de hidróxido de sodio a 25°C y 225.0 g de agua a 40°C para formar una solución de producto con capacidad calorífica de 3.35 J/(g·°C).

8.93. Un g-mol de ácido sulfúrico líquido puro a temperatura T_0(°C) se mezcla con r g-moles de agua líquida, también a temperatura T_0(°C), en un recipiente adiabático. La temperatura final de la solución es T_s(°C). Las capacidades caloríficas de la masa de ácido puro, el agua pura y la solución producida [J/(g·°C)] son C_{pa}, C_{pw} y C_{ps}, respectivamente, y todas pueden considerarse constantes (independientes de la temperatura).

(a) Sin hacer cálculos, dibuje la gráfica de T_s contra r que esperaría obtener para un valor de r que varíe entre cero y ∞. (*Sugerencia:* primero piense en el valor de T_s que esperaría para valores extremos de r.)

(b) Utilice un balance de energía para derivar una expresión para T_s en términos de las temperaturas iniciales y las capacidades caloríficas del ácido y el agua, la relación molar agua/ácido (r) y el calor de mezcla $\Delta\hat{H}_m(r, 25°C)$(kJ/mol H_2SO_4).

***(c)** Se agregan una serie de muestras de 1.00 mol de ácido sulfúrico líquido puro a 11 matraces aislados que contienen cantidades variables de agua. La tabla siguiente muestra la cantidad de agua en los matraces y las capacidades caloríficas de masa de las soluciones producidas:

r (mol H_2O)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0
C_p[J/(g·°C)]	1.58	1.85	1.89	1.94	2.10	2.27	2.43	3.03	3.56	3.84	4.00

Las capacidades caloríficas del ácido sulfúrico puro y el agua pura pueden determinarse a partir de las capacidades caloríficas molares de la tabla B.2, evaluada a 25°C. Todas las capacidades caloríficas deben considerarse independientes de la temperatura.

El acondicionador de aire del laboratorio ha estado descompuesto por tres semanas (el taller promete que lo reparará cualquier día de éstos) y la temperatura en la tarde de julio en que se realiza el experimento (que también es igual a la temperatura inicial del ácido y del agua) es de 40°C. Elabore una hoja de cálculo para generar una tabla y después grafique T_s, la temperatura final de cada matraz, contra r, la relación molar agua/ácido de la solución en el matraz. (*Sugerencia:* utilice un eje logarítmico para r.) Suponga que el mezclado es adiabático.

(d) La gráfica experimental real de T_s contra r se encontraría por debajo de la determinada en el inciso (c). ¿Por qué?

***8.94.** Un tanque con agitación y un volumen V_t(L) se carga con V_l(L) de un líquido, B. El espacio sobre el líquido (volumen $V_g = V_t - V_l$) está ocupado por un gas puro, A, a una presión inicial P_0(atm). La temperatura inicial del sistema es T_0(K). Se enciende el agitador del tanque y A comienza a disolverse en B. La solución continúa hasta que el líquido se satura con A a la temperatura (T) y presión (P) finales del sistema.

La solubilidad de A en B en el equilibrio está regida por la siguiente expresión, la cual relaciona la proporción molar A/B en el líquido con la presión parcial de A en la fase gaseosa (que a su vez es igual a la presión en el tanque, ya que el gas es A puro):

$$r(\text{mol A/mol B}) = k_s p_A \text{ (atm)}$$

donde

$$k_s[\text{mol A/(mol B·atm)}] = c_0 + c_1 T(\text{K})$$

*Problema de computadora.

Emplee las siguientes definiciones de variables para responder a los problemas que se formulan a continuación:

- M_A, M_B = pesos moleculares de A y B.
- C_{vA}, C_{vB}, C_{vS}[J/(g·K)] = capacidades caloríficas a volumen constante de A(g), B(l) y las soluciones de A en B, respectivamente.
- GE_B = gravedad específica de B(l).
- $\Delta\hat{U}_s$ (J/mol A disuelto) = energía interna de la solución a 298 K (independiente de la composición en el rango de concentraciones a considerar).
- n_{A0}, n_{B0} = g-mol de A(g) y B(l) que se introducen inicialmente en el tanque.
- $n_{A(l)}$, $n_{A(v)}$ = g-mol de A disuelto y que permanece en fase gaseosa en el equilibrio, respectivamente

Haga las siguientes suposiciones:

- Se evapora una cantidad despreciable de B.
- El tanque es adiabático y el trabajo que se alimenta al tanque del agitador es despreciable.
- La fase gaseosa se comporta en forma ideal.
- Los volúmenes de las fases líquida y gaseosa pueden considerarse constantes.
- Las capacidades caloríficas C_{vA}, C_{vB} y C_{vs} son constantes, e independientes de la temperatura y (en el caso de C_{vs}) de la composición de la solución.

(a) Emplee balances de materia, la relación dada de solubilidad en el equilibrio, y la ecuación de estado de los gases ideales para derivar expresiones para n_{A0}, n_{B0}, $n_{A(v)}$, $n_{A(l)}$, y P en términos de la temperatura final, T, y las variables M_A, M_B, GE_B, V_t, V_1, T_0, P_0, c_0, y c_1. Después realice un balance de energía para derivar la ecuación siguiente:

$$T = 298 + \frac{n_{A(l)}(-\Delta\hat{U}_s) + (n_{A0}M_A C_{vA} + n_{B0}M_B C_{vB})(T_0 - 298)}{n_{A(v)}M_A C_{vA} + (n_{A(l)}M_{A(l)} + n_B M_B)C_{vs}}$$

(b) Elabore una hoja de cálculo para estimar T a partir de los valores especificados para $M_A(=47)$, $M_B(=26)$, $GE_B(=1.76)$, $V_t(=20.0)$, $V_1(=3.0)$, $c_0(=1.54\times10^{-3})$, $c_1(=-1.60\times10^{-6})$, $C_{vA}(=0.831)$, $C_{vB}(=3.85)$, $C_{vs}(=3.80)$ y $\Delta\hat{U}_s(=-1.74\times10^5)$, y varios valores distintos de T_0 y P_0. La hoja de cálculo debe tener la estructura siguiente (se muestran los valores calculados para las temperatura y presión iniciales):

Problema 8.94										
Vt	MA	CvA	MB	CvB	SGB	c0	c1	DUs	Cvs	
20.0	47.0	0.831	26.0	3.85	1.76	0.00154	−1.60E-06	−174000	3.80	
V1	T0	P0	Vg	nB0	nA0	T	nA(v)	nA(l)	P	Tcalc
3.0	300	1.0								
3.0	300	5.0								
3.0	300	10.0	17.0	203.1	6.906	320.0	5.222	1.684	8.1	314.2
3.0	300	20.0								
3.0	330	1.0								
3.0	330	5.0								
3.0	330	10.0								
3.0	330	20.0								

Los valores de V_g, n_{B0} y n_{A0} deben calcularse primero a partir de los valores dados de las otras variables. Después se asumirá un valor para T (en el ejemplo de la tabla, el valor supuesto es 320 K),

los valores de $n_{A(v)}$, $n_{A(l)}$ y P deben calcularse de las ecuaciones derivadas en el inciso (a), y la temperatura debe recalcularse a partir del balance de energía en la columna marcada T_{calc} (que es igual a 314.2 en el ejemplo). Después debe hacer variar el valor de T hasta que sea igual al valor recalculado de T_{calc}. (*Sugerencia:* haga una nueva celda llamada $T - T_{calc}$ y utilice *goalseek* para encontrar el valor de T que hace que $T - T_{calc}$ tienda a cero.)

Escriba las fórmulas en las celdas para $V_t = 3.0$ L, $T_0 = 300$ K y $P_0 = 10.0$ atm, y verifique que los valores de las celdas concuerden con los que aparecen antes. Luego, obtenga el valor correcto de T empleando el procedimiento recién descrito; copie las fórmulas en las otras filas de la tabla, y determine T para cada conjunto de condiciones iniciales. Resuma los efectos de la temperatura y la presión iniciales sobre el aumento adiabático de temperatura y explique en forma breve por qué son lógicos sus resultados.

(c) Escriba un programa de computación para realizar los mismos cálculos que hizo con la hoja de cálculo en el inciso (b).

- Defina los valores de V_t, M_A, C_{vA}, M_B, C_{vB}, GE_B, c_0, c_1, $\Delta\hat{U}_s$ y C_{vs}. Emplee los valores que se muestran en la cuarta fila de la hoja de cálculo.
- Lea un conjunto de valores de V_B, T_0 y P_0. Haga que el programa termine cuando $V_B \leq 0.0$.
- Si se lee un valor positivo para V_B, calcule V_G, n_B y n_{A0}.
- Suponga un valor de T. (Intente $1.1T_0$ como primera aproximación.)
- Calcule $n_{A(v)}$, $n_{A(l)}$ y P a partir de las ecuaciones derivadas en el inciso (a) y después vuelva a calcular T a partir del balance de energía. Imprima los valores de la T (supuesta) P, $n_{A(v)}$, $n_{A(l)}$ y la T (recalculada).
- Si los valores supuestos y recalculados de T tienen diferencia de 0.01 K uno respecto del otro, termine el ciclo y regrese a leer el siguiente conjunto de variables de alimentación. Si no la tienen y si han realizado más de 15 interacciones, termine con un mensaje de error. De lo contrario, repita el paso anterior usando el valor recalculado de T como valor supuesto para esta iteración.

Corra el programa para los ocho conjuntos de condiciones que aparecen en la hoja de cálculo.

8.95. Una solución acuosa que contiene 85% por peso de H_2SO_4 a 60°F (GE = 1.78) se diluye con agua líquida pura a la misma temperatura. El volumen de la solución de alimentación es 350 mL. La mezcla puede considerarse adiabática y la presión se mantiene constante a 1 atm.

(a) La solución del producto debe contener 30.0% por peso de H_2SO_4. Calcule el volumen (mL) de agua que se necesita para la dilución, utilizando en forma ideal una ecuación unidimensional.

(b) Utilice el diagrama de entalpia-concentración de la figura 8.5-1 para estimar las entalpias específicas (Btu/lb_m) de la solución de alimentación y el agua. Después, escriba un balance de energía para este sistema cerrado de proceso a presión constante y resuélvalo para la entalpia específica de la solución de producto. Por último, utilice la figura 8.5-1 para verificar el valor calculado para $\hat{H}_{producto}$ y estimar la temperatura de la solución de producto. (Vea el ejemplo 8.5-3.)

(c) Utilice la figura 8.5-1 para estimar la temperatura máxima que puede alcanzarse mezclando la solución de alimentación con agua pura y la concentración (% por peso de H_2SO_4) de la solución producto.

(d) Las buenas prácticas de laboratorio exigen que se agregue el ácido al agua al hacer diluciones en lugar de lo contrario. Use la figura 8.5-1 para justificar esta regla para diluir la solución de alimentación en este problema.

8.96. Dos soluciones acuosas de ácido sulfúrico que contienen 15.0% y 80.0% por peso de H_2SO_4 se mezclan para formar una solución de producto con 60.0% por peso de ácido. La solución al 15% estaba en un laboratorio donde la temperatura era de 77°F. La solución al 80% se acababa de tomar de un gabinete del almacén con aire acondicionado y estaba a 60°F de temperatura al efectuarse la mezcla.

(a) La masa de la solución al 15% es 2.30 lb_m. ¿Qué masa de solución al 60% se debe pesar?

(b) Utilice la figura 8.5-1 para estimar la temperatura de la solución de producto si la mezcla es adiabática. (Vea el ejemplo 8.5-3.)

(c) La temperatura de la solución de producto desciende al final a (77°F). ¿Cuánto calor (en Btu) se transfiere de la solución al aire del laboratorio en este proceso de enfriamiento a presión constante?

(d) Diga qué sería más seguro: agregar despacio la solución al 15% a la de 80%, o viceversa. Emplee la figura 8.5-1 para justificar su respuesta.

8.97. Tras analizar una solución acuosa de amoniaco, determina que contiene 30% por peso de NH_3.

(a) Use la figura 8.5-2 para determinar la fracción másica de NH_3 en el vapor que estaría en equilibrio con esta solución en un matraz cerrado a 1 atm y a la temperatura correspondiente del sistema.

(b) Si la fase líquida del inciso (a) corresponde a 90% de la masa total del sistema, calcule la composición global de este último y la entalpia específica mediante balances. (Vea el ejemplo 8.5-3.)

8.98. Una mezcla de NH_3-H_2O que contiene 60% por peso de NH_3, se lleva al equilibrio en un recipiente cerrado a 140°F. La masa total de la mezcla es 250 g. Utilice la figura 8.5-2 para determinar las masas de amoniaco y agua en cada fase del sistema.

8.99. Una solución de amoniaco a alta presión se somete a vaporización ultrarrápida, a razón de 200 lb_m/h. La solución contiene 0.70 lb_m NH_3 y su entalpia en relación con el H_2O(l, 32°F) y NH_3(l, −40°F), es −50 Btu/lb_m. Las corrientes de gas y líquido emergen de la unidad a 1 atm y 80°F. Emplee la figura 8.5-2 para determinar las velocidades de flujo y las fracciones másicas de amoniaco en las corrientes de producto, vapor y líquido, y la velocidad (Btu/h) a la cual se debe transferir calor al vaporizador. (Vea el ejemplo 8.5-4.)

Capítulo 9

Balances en procesos reactivos

Considere la conocida reacción de formación del agua a partir de hidrógeno y oxígeno:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(v)$$

A nivel molecular, la reacción podría ilustrarse como sigue:

Cada vez que esta reacción tiene lugar, se rompen tres enlaces químicos (dos entre los átomos de hidrógeno y uno entre los de oxígeno) y se forman cuatro enlaces entre los átomos de las dos moléculas de agua. Al llevarse a cabo, se libera más energía cuando se forman los enlaces de la molécula de agua que la requerida para romper los enlaces moleculares de hidrógeno y oxígeno. Para que la temperatura del reactor permanezca constante, la energía neta liberada (cerca de 250 kJ por mol de agua formada) debe retirarse del reactor; de lo contrario, su temperatura podría elevarse varios miles de grados.

En *cualquier* reacción entre moléculas estables se requiere energía para romper los enlaces químicos del reactivo y se libera energía cuando se forman los enlaces del producto. Si el primer proceso absorbe menos energía de la que se libera en el segundo (como en la reacción de formación del agua), la reacción es **exotérmica**: las moléculas del producto a una temperatura y presión dadas tienen energías internas inferiores (y por tanto, entalpias menores) que las moléculas del reactivo a las mismas temperatura y presión. La energía neta liberada —el **calor de reacción**— debe transferirse del reactor como calor o trabajo; de lo contrario, la temperatura del sistema aumenta. Por otra parte, si se libera menos energía al formarse los enlaces del producto de la que tomó romper los enlaces del reactivo, la reacción es **endotérmica**: es necesario agregar energía al reactor como calor o trabajo para evitar que la temperatura disminuya.

Los grandes cambios de energía interna y entalpia asociados en forma común con las reacciones químicas pueden jugar papeles importantes en el diseño y la operación de los procesos químicos. Si una reacción es endotérmica, la energía necesaria para impedir que la temperatura del reactor (y en consecuencia la velocidad de reacción) descienda demasiado, puede costar lo suficiente para convertir un proceso económico en uno incosteable. Por otra parte, si la reacción es exotérmica, por lo general es necesario sacar calor del reactor para mantener la temperatura por debajo de un valor para evitar problemas de seguridad o de la calidad del producto. El calor transferido puede ser una ventaja, por ejemplo, cuando el reactor es un horno de combustión y el calor se emplea para generar vapor en una caldera. También puede ser un riesgo, por ejemplo, cuando una falla momentánea en el sistema de control de la temperatura del reactor puede conducir a un sobrecalentamiento rápido, y, quizá, a una explosión.

El balance de energía de un reactor indica al ingeniero de proceso el grado de calentamiento o enfriamiento requerido por el reactor para funcionar en las condiciones deseadas. En este capítulo demostraremos cómo se determinan los cambios de entalpia que acompañan a las reacciones químicas, a partir de las propiedades físicas tabuladas de los reactivos y productos, y cómo se incorporan las entalpias de reacción calculadas en los balances de energía para procesos reactivos.

AUTOEVALUACIÓN

1. Explique en sus propias palabras los conceptos de reacción endotérmica y reacción exotérmica. Utilice en su explicación los términos "enlaces químicos" y "calor de reacción".
2. Las dos siguientes oraciones parecen ser contradictorias:

   En una reacción exotérmica, los productos están a menor nivel energético que los reactivos. Sin embargo, si el reactor no se enfría, los productos están más calientes que los reactivos, lo cual significa que deben encontrarse a un nivel energético superior que los reactivos.

   Identifique el error lógico en este párrafo.

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Suponga que una reacción exotérmica se lleva a cabo en un reactor continuo. Piense en varias formas para eliminar el calor de reacción e ilustre sus sugerencias con diagramas. (Por ejemplo, haciendo pasar un fluido frío a través de un tubo metálico hueco sumergido en el reactor, de modo que se transfiera calor del fluido reactivo caliente al refrigerante.)

9.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Explicar en sus propias palabras los conceptos de calor de reacción; reacciones exotérmica y endotérmica; calor de formación; combustión; calor de combustión; calores estándar de formación, combustión y reacción; valor de calentamiento de un combustible; temperatura de flama adiabática; temperatura de ignición; retraso en la ignición; límites superior e inferior de inflamabilidad y punto de ignición de un combustible; una flama; flamas azules y amarillas; retorno (retrogresión) de la flama; y detonación.
- Dada (a) la cantidad de cualquier reactivo consumido o cualquier producto generado en una reacción a temperatura y presión dadas, y (b) el calor de la reacción a esas temperatura y presión, calcular el cambio total de entalpia.
- Determinar el calor de reacción a partir de los calores de otras reacciones mediante la ley de Hess. Determinar las entalpias estándar y las energías internas de reacción a partir de los calores estándar conocidos de formación y de combustión.
- Escribir y resolver un balance de energía para un reactor químico empleando ya sea el método del calor de reacción (tomando las especies de reactivos y productos como referencias para los cálculos de entalpia) o el método del calor de formación (tomando como referencias las especies elementales), y especificar el método de preferencia para un proceso dado. Escribir la trayectoria del proceso adoptada en forma implícita al emplear cada uno de estos métodos.
- Resolver problemas de balance de energía sobre sistemas reactivos para determinar: (a) la transferencia de calor necesaria para las condiciones específicas de entrada y de salida, (b) la temperatura de salida correspondiente a una alimentación específica de calor (p. ej., para un reactor adiabático), y (c) la composición de producto que corresponde a una alimentación específica de calor y una temperatura específica de salida.
- Resolver problemas de balance de energía para procesos que incluyen soluciones con calores de dilución significativos.
- Transformar un mayor valor de calentamiento de un combustible a uno menor, y viceversa.

9.1 CALORES DE REACCIÓN

Considere la reacción entre carburo de calcio sólido y agua líquida para formar hidróxido de calcio sólido y acetileno gaseoso:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g) \quad \textbf{(9.1-1)}$$

La expresión *cantidades estequiométricas de los reactivos* significa que las cantidades molares de los reactivos son numéricamente iguales a sus coeficientes estequiométricos. En la reacción del carburo de calcio, las cantidades estequiométricas de los reactivos en unidades del sistema SI serían 1 mol de $CaC_2(s)$ y 2 mol de H_2O (l). Si se alimentan cantidades estequiométricas de los reactivos y la reacción se completa, ambos reactivos se consumen en su totalidad y se forman las cantidades estequiométricas de los productos. (Convénzase.)

El **calor de reacción** (*o* **entalpia de reacción**), $\Delta\hat{H}_r(T, P)$, *es el cambio de entalpia para un proceso en el cual las cantidades estequiométricas de reactivos a temperatura T y presión P reaccionan en su totalidad en una reacción única, para formar productos a las mismas temperatura y presión*. Por ejemplo, el calor de la reacción del carburo de calcio a 25°C y 1 atm es

$$\Delta\hat{H}_r(25°C, 1\text{ atm}) = -125.4 \text{ kJ/mol} \quad \textbf{(9.1-2)}$$

Las ecuaciones 9.1-1 y 9.1-2 indican en conjunto que cuando 1 mol de carburo de calcio sólido reacciona en su totalidad con 2 moles de agua líquida para formar 1 mol de hidróxido de calcio sólido y 1 mol de acetileno gaseoso, y las temperatura inicial y final son ambas 25°C, y las presiones inicial y final son ambas 1 atm, entonces $H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} = -125.4$ kJ. Si la reacción se realiza en condiciones tales que el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$, entonces 125.4 kJ de calor deben transferirse desde el reactor en el curso de la reacción. (Recuerde que un Q negativo implica flujo de calor hacia fuera del sistema.)

Las unidades de $\Delta\hat{H}_r$ a menudo provocan confusión. Por ejemplo, si se reporta un calor de reacción de -50 kJ/mol, podría preguntar: "¿por mol de qué?" Esta dificultad se evita recordando que la $\Delta\hat{H}_r$ dada se aplica a las cantidades estequiométricas de cada especie. Por ejemplo,

$$2A + B \rightarrow 3C: \quad \Delta\hat{H}_r(100°C, 1\text{ atm}) = -50 \text{ kJ/mol}$$

significa que el cambio de entalpia para la reacción dada es

$$\frac{-50 \text{ kJ}}{2 \text{ mol A consumidos}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{1 \text{ mol B consumido}} = \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol C generados}}$$

Por ejemplo, si sabe que se generaron 150 mol de C/s en la reacción dada a 100°C y 1 atm, podría calcular el cambio de entalpia asociado como

$$\Delta\dot{H} = \frac{-50 \text{ kJ}}{3 \text{ mol C generados}} \left| \frac{150 \text{ mol C generados}}{\text{s}} \right. = -2500 \text{ kJ/s}$$

De manera más general, si ν_A es el coeficiente estequiométrico de un reactivo o producto de reacción A (positivo si A es un producto, negativo si es un reactivo) y se consumen o generan $n_{A,r}$ moles de A a $T = T_0$ y $P = P_0$, entonces el cambio de entalpia asociado es

$$\Delta H = \frac{\Delta\hat{H}_r(T_0, P_0)}{|\nu_A|} n_{A,r}$$

En el capítulo 4 definimos el *grado de avance de la reacción*, ξ, como medida del avance que alcanzó una reacción. Por la ecuación 4.6-3, esta cantidad es

$$\xi = \frac{|n_{A,\text{salida}} - n_{A,\text{entrada}}|}{|\nu_A|} = \frac{n_{A,r}}{|\nu_A|} \quad \textbf{(9.1-3)}$$

De las dos ecuaciones anteriores se deduce que si una reacción se lleva a cabo a la temperatura T_0 y la presión P_0 y el grado de avance de la reacción es ξ, el cambio de entalpia asociado es

$$\boxed{\Delta H = \xi \Delta\hat{H}_r(T_0, P_0)} \quad \textbf{(9.1-4)}$$

Para un proceso continuo, $n_{A,r}$(mol) se reemplazaría por $\dot{n}_{A,r}$ (mol/s) en esta expresión, ξ(mol) se sustituiría por $\dot{\xi}$(mol/s), y ΔH(kJ) se reemplazaría por $\Delta \dot{H}$(kJ/s).

Los siguientes son varios términos y observaciones importantes relacionados con los calores de reacción:

1. Si $\Delta \hat{H}_r(T, P)$ es negativo, la reacción es **exotérmica** a temperatura T y presión P, y si $\Delta \hat{H}_r(T,P)$ es positivo, la reacción es **endotérmica** a T y P. Estas definiciones de exotérmico y endotérmico equivalen a las que dimos antes en términos de fuerzas del enlace químico. (Convénzase.)
2. *A presiones bajas y moderadas, $\Delta \hat{H}_r(T, P)$ es casi independiente de la presión.* Supondremos dicha independencia en los balances de este capítulo y escribiremos el valor de reacción como $\Delta \hat{H}_r(T)$.
3. *El valor del calor de una reacción depende de cómo está escrita la ecuación estequiométrica.* Por ejemplo,

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l): \quad \Delta \hat{H}_{r1}(25°C) = -890.3 \text{ kJ/mol}$$
$$2CH_4(g) + 4\,O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l): \quad \Delta \hat{H}_{r2}(25°C) = -1780.6 \text{ kJ/mol}$$

   Este resultado debe parecerle razonable si recuerda la definición de $\Delta \hat{H}_r$. La primera línea dice que la entalpia combinada de 1 gramo-mol de CO_2 más 2 gramos-mol de agua líquida es 890.3 kJ más baja que la entalpia combinada de 1 gramo-mol de metano más 2 gramos-mol de oxígeno a 25°C. Al duplicar la cantidad de reactivos en las condiciones dadas, se duplica la entalpia total de los reactivos en esas condiciones, y lo mismo sucede para los productos. La diferencia entre las entalpias de productos y reactivos en la segunda reacción (por definición, $\Delta \hat{H}_{r2}$) debe, por tanto, ser el doble de la diferencia de entalpia en la primera ($\Delta \hat{H}_{r1}$).
4. *El valor de un calor de reacción depende de los estados de agregación (gas, líquido o sólido) de reactivos y productos.* Por ejemplo,

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l): \quad \Delta \hat{H}_r(25°C) = -890.3 \text{ kJ/mol}$$
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g): \quad \Delta \hat{H}_r(25°C) = -802.3 \text{ kJ/mol}$$

   La única diferencia entre estas reacciones es que el agua que se forma es líquida en la primera y vapor en la segunda. Como la entalpia es una función de estado, la diferencia entre los dos calores de reacción debe ser el cambio de entalpia asociado con la vaporización de 2 mol de agua a 25°C —es decir, $2\Delta \hat{H}_v(25°C)$.
5. El **calor estándar de reacción**, $\Delta \hat{H}_r^\circ$, es el calor de reacción cuando reactivos y productos están a las temperatura y presión de referencia especificadas, por lo general 25°C y 1 atm (por lo menos en este libro).

EJEMPLO 9.1-1 ***Cálculo de los calores de reacción***

1. El calor estándar de la combustión del vapor de n-butano es

$$C_4H_{10}(g) + \tfrac{13}{2} O_2(g) \rightarrow 4\,CO_2(g) + 5\,H_2O(l): \quad \Delta \hat{H}_r^\circ = -2878 \text{ kJ/mol}$$

   Calcule la velocidad del cambio de entalpia, $\Delta \dot{H}$(kJ/s), si se producen 2400 mol/s de CO_2 en esta reacción, y tanto los reactivos como los productos están a 25°C.
2. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción

$$2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l)?$$

   Calcule $\Delta \dot{H}$ si se producen 2400 mol/s de CO_2 en *esta* reacción y reactivos y productos están a 25°C.
3. Los calores de vaporización del n-butano y el agua a 25°C son 19.2 kJ/mol y 44.0 kJ/mol, respectivamente. ¿Cuál es el calor estándar de la reacción

$$C_4H_{10}(l) + \tfrac{13}{2} O_2(g) \rightarrow 4\,CO_2(g) + 5\,H_2O(v)?$$

   Calcule $\Delta \dot{H}$ si se producen 2400 mol/s de CO_2 en esta reacción y tanto reactivos como productos están a 25°C.

SOLUCIÓN

1. De la ecuación 9.1-3,

$$\dot{\xi} = \frac{(\dot{n}_{CO_2})_r}{|\nu_{CO_2}|} = \frac{2400 \text{ mol/s}}{4} = 600 \text{ mol/s}$$

$\Downarrow$ Ecuación 9.1-4

$$\Delta\dot{H} = \dot{\xi}\,\Delta\hat{H}_r^\circ = \left(600\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)\left(-2878\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = \boxed{-1.73\times10^6 \text{ kJ/s}}$$

2. Como al duplicarse los coeficientes estequiométricos de una reacción, el calor de reacción también debe duplicarse,

$$\Delta\hat{H}_{r2}^\circ = 2\Delta\hat{H}_{r1}^\circ = 2(-2878 \text{ kJ/mol}) = \boxed{-5756 \text{ kJ/mol}}$$

El cambio de entalpia asociado con la producción de 2400 mol/s de CO_2 a 25°C no puede depender de la manera en que está escrita la ecuación estequiométrica (las mismas cantidades de reactivos y productos a las mismas temperaturas deben tener entalpias iguales), y por tanto $\Delta\dot{H}$ debe calcularse en el inciso (a). No obstante, hagamos los cálculos para probarlo. Por la ecuación 9.1-3,

$$\dot{\xi} = \frac{(\dot{n}_{CO_2})_{\text{salida}}}{|\nu_{CO_2}|} = \frac{2400 \text{ mol/s}}{8} = 300 \text{ mol/s}$$

$\Downarrow$ Ecuación 9.1-4

$$\Delta\dot{H} = \dot{\xi}\,\Delta\hat{H}_r^\circ = \left(300\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)\left(-5756\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = \boxed{-1.73\times10^6 \text{ kJ/s}}$$

3. Compare las dos reacciones:

$$C_4H_{10}(g) + \tfrac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l): \quad (\Delta\hat{H}_{r1}^\circ) = -2878 \text{ kJ/mol}$$
$$C_4H_{10}(l) + \tfrac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(v): \quad (\Delta\hat{H}_{r2}^\circ) = ?$$

La entalpia total de los productos en la segunda reacción [4 mol $CO_2(g)$ + 5 mol $H_2O(g)$ a 25°C] es mayor que la de los productos en la primera reacción [4 mol $CO_2(g)$ + 5 mol $H_2O(l)$ a 25°C] por una cantidad cinco veces mayor que el calor de vaporización del agua. De manera similar, la entalpia total de los reactivos en la segunda reacción es menor que la de los reactivos en la primera por el calor de vaporización del butano. (¿Por qué?) Como $\Delta\hat{H}_r = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ se deduce que

$$(\Delta\hat{H}_{r2}^\circ) = (\Delta\hat{H}_{r1}^\circ) + 5(\Delta\hat{H}_v)_{H_2O} + (\Delta\hat{H}_v)_{C_4H_{10}}$$
$$= [-2878 + 5(44.0) + 19.2] \text{ kJ/mol} = \boxed{-2639 \text{ kJ/mol}}$$
$$\Delta\dot{H} = \dot{\xi}\,\Delta\hat{H}_{r2}^\circ = \left(600\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right)\left(-2639\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = \boxed{-1.58\times10^6 \text{ kJ/s}}$$

Si una reacción se lleva a cabo en un reactor cerrado a volumen constante, el calor liberado o absorbido se determina por el cambio de energía interna entre reactivos y productos. La **energía interna de la reacción**, $\Delta\hat{U}_r(T)$, es la diferencia $U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}}$ si cantidades estequiométricas de los reactivos reaccionan en su totalidad a la temperatura T.

Suponga que ocurre una reacción y ν_i es el coeficiente estequiométrico del i-ésimo reactivo o producto gaseoso. Si es posible suponer comportamiento de gas ideal y los volúmenes específicos de los reactivos y productos líquidos y sólidos son despreciables en comparación con aquéllos de los gases, la energía interna de la reacción está relacionada con el calor de reacción por

$$\Delta\hat{U}_r(T) = \Delta\hat{H}_r(T) - RT\left(\sum_{\substack{\text{productos}\\\text{gaseosos}}}|\nu_i| - \sum_{\substack{\text{reactivos}\\\text{gaseosos}}}|\nu_i|\right) \tag{9.1-5}$$

Por ejemplo, para la reacción

$$C_6H_{14}(l) + \tfrac{19}{2}O_2(g) \rightarrow 6\ CO(g) + 7\ H_2O(v)$$

la energía interna de reacción es

$$\Delta \hat{U}_r(T) = \Delta \hat{H}_r(T) - RT(6 + 7 - \tfrac{19}{2})$$
$$= \Delta \hat{H}_r(T) - \tfrac{7}{2} RT$$

Si no hay reactivos o productos gaseosos, entonces, hasta una buena aproximación, $\Delta \hat{U}_r = \Delta \hat{H}_r$.

EJEMPLO 9.1-2 ***Evaluación de $\Delta \hat{U}_r$***

El calor estándar de la reacción

$$C_2H_4(g) + 2\,Cl_2(g) \rightarrow C_2HCl_3(l) + H_2(g) + HCl(g)$$

es $\Delta \hat{H}_r^\circ = -420.8$ kJ/mol. Calcule $\Delta \hat{U}_r^\circ$ para esta reacción.

SOLUCIÓN De la ecuación estequiométrica

$$\sum \nu_i(\text{gases productivos}) = 1 + 1 = 2$$
$$\sum \nu_i(\text{gases reactivos}) = 1 + 2 = 3$$

De la ecuación 9.1-5

$$\Delta \hat{U}_r = \Delta \hat{H}_r - RT\,(2-3)$$

$$= -420.8 \text{ kJ/mol} - \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol·K}} \left| \frac{298 \text{ K}}{} \right| \frac{-1}{} \left| \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right.$$

$$= \boxed{-418.3 \text{ kJ/mol}}$$

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es el calor de reacción? ¿Qué es el calor estándar de reacción?
2. Suponga que $\Delta \hat{H}_r^\circ$ es -40 kJ/mol para la reacción $2A \rightarrow B$.
   (a) ¿Cuál es el valor de la relación (kJ/mol A que reaccionaron)?
   (b) Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica a 25°C y 1 atm.
   (c) Si los reactivos y productos están a la misma temperatura, indique si se debe agregar o retirar calor del reactor. (Suponga que el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$.)
   (d) Si el reactor es adiabático ($Q = 0$), diga si los productos saldrán a mayor o menor temperatura que la de los reactivos que entran.
3. $C_6H_{14}(l) + \frac{19}{2}\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O(l)$: $\Delta \hat{H}_r^\circ = -4163$ kJ/mol

   $C_6H_{14}(g) + \frac{19}{2}\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O(l)$: $\Delta \hat{H}_r^\circ = -4195$ kJ/mol

   El estado estándar para los calores de reacción es 25° y 1 atm. ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los dos valores dados de $\Delta \hat{H}_r^\circ$?
4. Escriba la fórmula para $\Delta \hat{U}_r(T)$ en términos de $\Delta \hat{H}_r(T)$ para la reacción $A(g) + 2B(g) + C(l) \rightarrow D(g) + 2E(s)$.
5. Derive la ecuación 9.1-5 a partir de la definición de $\hat{H}$ como $\hat{U} + P\hat{V}$.

9.2 MEDICIÓN Y CÁLCULO DE LOS CALORES DE REACCIÓN: LEY DE HESS

El calor de reacción puede medirse en un **calorímetro** —un reactor cerrado inmerso en un fluido contenido en un recipiente bien aislado—. La elevación o el descenso de la temperatura del fluido puede medirse y usarse para determinar la energía liberada o absorbida por la reacción, y calcular entonces el valor de $\Delta \hat{H}_r^\circ$ a partir de esa energía y las capacidades caloríficas conocidas de reactivos y productos.

No obstante, esta técnica tiene limitaciones graves. Suponga, por ejemplo, que desea determinar $\Delta \hat{H}_r^\circ$ para la reacción

$$C(s) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow CO(g)$$

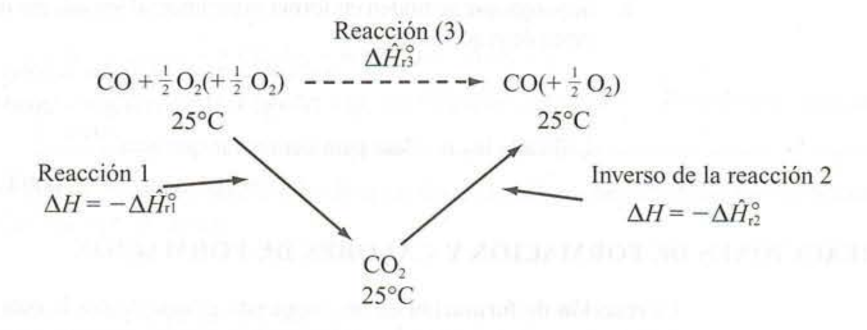
Podría colocar 1 mol de carbono y 0.5 mol de oxígeno juntos en el reactor, pero sería imposible obtener 1 mol de monóxido de carbono como producto final. Si los reactivos están en o cerca de 25°C, o a una temperatura menor, no ocurriría nada aparente, pues la velocidad a la cual reaccionan el carbono y el oxígeno a esta temperatura es baja en extremo. Si, por otra parte, se calentara la mezcla a una temperatura a la cual C y O_2 reaccionaran a una velocidad medible, el producto podría ser CO_2 puro o, en el mejor de los casos, una mezcla de CO y CO_2, lo que haría imposible determinar el calor de reacción de formación del CO por sí solo.

Sin embargo, *puede* llevar a cabo las reacciones

1. $C + O_2 \rightarrow CO_2$: $\Delta\hat{H}^\circ_{r1} = -393.51$ kJ/mol
2. $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$: $\Delta\hat{H}^\circ_{r2} = -282.99$ kJ/mol

y determinar sus calores de reacción de manera experimental. Después puede construir una trayectoria de proceso para la reacción

3. $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$: $\Delta\hat{H}^\circ_{r3} = ?$



Como $\hat{H}$ es una función de estado,

$$\Delta\hat{H}^\circ_{r3} = \Delta\hat{H}^\circ_{r1} + (-\Delta\hat{H}^\circ_{r2}) = (-393.51 + 282.99)\ \text{kJ/mol} = -110.52\ \text{kJ/mol}$$

De este modo, calculó el calor de reacción deseado, el cual no puede medirse en forma directa, a partir de dos calores de reacción medibles.

Este resultado se podría haber obtenido de manera más concisa tratando las ecuaciones estequiométricas para las reacciones 1 y 2 como ecuaciones algebraicas. Si se resta la ecuación de la reacción 2 de aquella para la reacción 1, el resultado es

$$C + O_2 - CO - \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 - CO_2$$
$$\Downarrow$$
$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO\ \text{(reacción 3)}$$

El calor estándar de la reacción 3 puede calcularse aplicando la misma operación a los calores de las reacciones 1 y 2 —es decir, $\Delta\hat{H}^\circ_{r3} = \Delta\hat{H}^\circ_{r1} - \Delta\hat{H}^\circ_{r2}$ — confirmando el resultado obtenido antes.

La declaración general de la validez de este proceso se denomina **ley de Hess**: *si la ecuación estequiométrica para la reacción 1 puede obtenerse mediante operaciones algebraicas (multiplicación por constantes, suma y resta) de las ecuaciones estequiométricas para las reacciones 2, 3,..., entonces el calor de reacción* $\Delta\hat{H}^\circ_{r1}$ *puede obtenerse llevando a cabo las mismas operaciones para los calores de las reacciones* $\Delta\hat{H}^\circ_{r2}$, $\Delta\hat{H}^\circ_{r3}$,....

EJEMPLO 9.2-1 *Ley de Hess*

Los calores estándar de las siguientes reacciones de combustión se determinaron en forma experimental:

1. $C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$: $\Delta\hat{H}^\circ_{r1} = -1559.8$ kJ/mol
2. $C + O_2 \rightarrow CO_2$: $\Delta\hat{H}^\circ_{r2} = -393.5$ kJ/mol
3. $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$: $\Delta\hat{H}^\circ_{r3} = -285.8$ kJ/mol

Aplique la ley de Hess y los calores de reacción dados para determinar el calor estándar de la reacción

4. $2\,C + 3\,H_2 \rightarrow C_2H_6$: $\Delta\hat{H}^\circ_{r4} = ?$

SOLUCIÓN Como

$$(4) = 2 \times (2) + 3 \times (3) - (1)$$

(*verifíquelo*), por la ley de Hess

$$\Delta\hat{H}^\circ_{r4} = 2\Delta\hat{H}^\circ_{r2} + 3\Delta\hat{H}^\circ_{r3} - \Delta\hat{H}^\circ_{r1} = -84.6 \text{ kJ/mol}$$

Este calor de reacción no podría haberse medido de manera directa, ya que es imposible hacer reaccionar carbono e hidrógeno de modo que el único producto de reacción sea el etano.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Qué es la ley de Hess?
2. Suponga que se miden en forma experimental los calores de reacción a 25° para el siguiente conjunto de reacciones:

$$2A + B \rightarrow 2C: \quad \Delta\hat{H}^\circ_{r1} = -1000 \text{ kJ/mol}$$
$$A + D \rightarrow C + 3E: \quad \Delta\hat{H}^\circ_{r2} = -2000 \text{ kJ/mol}$$

Utilice la ley de Hess para demostrar que para

$$B + 6\,E \rightarrow 2D: \quad \Delta\hat{H}^\circ_{r} = +\,3000 \text{ kJ/mol}$$

9.3 REACCIONES DE FORMACIÓN Y CALORES DE FORMACIÓN

La **reacción de formación** de un compuesto es aquella por la cual se forma dicho compuesto a partir de sus constituyentes elementales en la forma en que se encuentra normalmente en la naturaleza (p. ej., O_2 en lugar de O). El cambio de entalpia asociado con la formación de 1 mol del compuesto a la temperatura y presión de referencia (por lo general 25°C y 1 atm) es el **calor estándar de formación** de éste, $\Delta\hat{H}^\circ_f$.

Los calores estándar de formación de muchos compuestos aparecen en la tabla B.1 de este libro y en las pp. 2-187 a 2-198 del *Manual de Perry*.[1] Por ejemplo, $\Delta\hat{H}^\circ_f$ para el nitrato de amonio cristalino se da en la tabla B.1 como -365.14 kJ/mol, lo cual significa que

$$N_2(g) + 2\,H_2(g) + \tfrac{3}{2}\,O_2(g) \rightarrow NH_4NO_3(c): \quad \Delta\hat{H}^\circ_r = -365.14 \text{ kJ/mol}$$

De manera similar, para el benceno líquido $\Delta\hat{H}^\circ_f = 48.66$ kJ/mol, o

$$6\,C(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l): \quad \Delta\hat{H}^\circ_r = +\,48.66 \text{ kJ/mol}$$

El calor estándar de formación de una especie elemental (p. ej., O_2*) es cero.* (¿Por qué?)

Mediante la ley de Hess se puede demostrar que si ν_i *es el coeficiente estequiométrico de la i-ésima especie que participa en una reacción (+ para productos, − para reactivos) y* $\Delta\hat{H}^\circ_f$ *es el calor estándar de formación de esta especie, entonces el calor estándar de la reacción es*

$$\boxed{\Delta\hat{H}^\circ_r = \sum_i \nu_i \Delta\hat{H}^\circ_{fi} = \sum_{\text{productos}} |\nu_i|\,\Delta\hat{H}^\circ_{fi} - \sum_{\text{reactivos}} |\nu_i|\Delta\hat{H}^\circ_{fi}} \qquad \textbf{(9.3-1)}$$

Los calores estándar de formación de todas las especies elementales deben igualarse a cero en esta fórmula. La validez de la ecuación 9.3-1 se ilustra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 9.3-1 ***Determinación de un calor de reacción a partir de los calores de formación***

Determine el calor estándar de reacción para la combustión de *n*-pentano, suponiendo que $H_2O(l)$ es un producto de combustión.

$$C_5H_{12}(l) + 8\,O_2(g) \rightarrow 5\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

[1] R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

SOLUCIÓN Por la ecuación 9.3-1

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = 5(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{CO_2(g)} + 6(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{H_2O(l)} - (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{C_5H_{12}(l)}$$

$\Downarrow$ Calores de formación tomados de la tabla B.1

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = [5(-393.5) + 6(-285.84) - (-173.0)]\text{ kJ/mol}$$

$$= \boxed{-3509\text{ kJ/mol}}$$

Para verificar la fórmula para $\Delta\hat{H}_r^\circ$, podemos escribir las ecuaciones estequiométricas para las reacciones de formación de reactivos y productos:

1. $5\text{ C(s)} + 6\text{ H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}\text{(l)}$: $\Delta\hat{H}_{r1}^\circ = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{C_5H_{12}(l)}$
2. $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$: $\Delta\hat{H}_{r2}^\circ = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{CO_2(g)}$
3. $\text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$: $\Delta\hat{H}_{r3}^\circ = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{H_2O(l)}$

La reacción deseada,

4. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{(l)} + 8\text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow 5\text{ CO}_2\text{(g)} + 6\text{ H}_2\text{O(l)}$: $\Delta\hat{H}_r^\circ = ?$

puede obtenerse como $5 \times (2) + 6 \times (3) - (1)$ (*verifíquelo*), y entonces la fórmula dada para $\Delta\hat{H}_r^\circ$ se deduce de la ley de Hess.

Reid, Prausnitz y Poling[2] dan técnicas para estimar los calores de formación de compuestos con estructuras moleculares conocidas.

AUTOEVALUACIÓN

1. El calor estándar de la reacción

$$2\text{ CO} \rightarrow 2\text{ C} + \text{O}_2$$

es $\Delta\hat{H}_r^\circ = +221.0$ kJ/mol. Utilice este resultado para calcular el calor estándar de formación del CO y verifique su resultado con un valor tabulado.

2. Si $\Delta\hat{H}_f^\circ$ es -28.64 kcal/mol para $C_3H_8(l)$ y -24.82 kcal/mol para $C_3H_8(g)$, ¿cuál es la importancia física de la diferencia entre estos valores?
3. Considere la reacción

$$\text{CH}_4 + 2\text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{ H}_2\text{O(v)}$$

Escriba la fórmula para $\Delta\hat{H}_r^\circ$ en términos de los calores estándar de formación de reactivos y productos.

9.4 CALORES DE COMBUSTIÓN

El **calor estándar de combustión** de una sustancia, $\Delta\hat{H}_c^\circ$, es el calor de la combustión de dicha sustancia con oxígeno para dar productos específicos [p. ej., $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$], cuando reactivos y productos están a 25°C y 1 atm (el estado de referencia arbitrario pero convencional).

La tabla B.1 presenta los calores estándar de combustión para numerosas sustancias. Los valores dados se basan en las siguientes suposiciones: (a) todo el carbono del combustible forma $CO_2(g)$, (b) todo el hidrógeno forma $H_2O(l)$, (c) todo el azufre forma $SO_2(g)$, y (d) todo el nitrógeno forma $N_2(g)$. Por ejemplo, el calor estándar de combustión del etanol líquido se da en la tabla B.1 como $\Delta\hat{H}_c^\circ = -1366.9$ kJ/mol, lo cual significa:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} + 3\text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{ CO}_2\text{(g)} + 3\text{ H}_2\text{O(l)}: \quad \Delta\hat{H}_r\text{ (25°C, 1 atm)} = -1366.9\text{ kJ/mol}$$

Las pp. 2-195 a 2-199 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1) dan calores de combustión adicionales.

---

[2] R. C. Reid, J. M, Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. ed., McGraw-Hill, Nueva York.

Los calores estándar de reacciones que incluyen sólo a las sustancias combustibles y productos de la combustión, pueden calcularse a partir de los calores estándar de combustión tabulados, aplicando la ley de Hess de otro modo. Se puede construir una trayectoria de reacción hipotética en la cual (a) todos los reactivos combustibles se queman con O_2 a 25°C y (b) el CO_2 y el H_2O se combinan para formar los productos de reacción más O_2. El paso (b) implica el inverso de las reacciones de combustión de los productos de reacción. Como ambos pasos incluyen sólo reacciones de combustión, el cambio total de entalpia —que es igual al calor de reacción deseado— se puede determinar por entero a partir de los calores de combustión como

$$\boxed{\Delta\hat{H}_r^\circ = -\sum_i \nu_i(\Delta\hat{H}_c^\circ)_i = \sum_{\text{reactivos}} |\nu_i|(\Delta\hat{H}_c^\circ)_i - \sum_{\text{productos}} |\nu_i|(\Delta\hat{H}_c^\circ)_i} \quad \textbf{(9.4-1)}$$

Cuando cualquiera de los reactivos o de los productos son en sí productos de combustión [CO_2, H_2O(l), SO_2,...], sus términos de $\Delta\hat{H}_c^\circ$ en la ecuación 9.4-1 deben igualarse a 0.

Observe que esta fórmula es similar a la que se empleó para determinar $\Delta\hat{H}_r^\circ$ a partir de los calores de formación, excepto que, en este caso, se toma el negativo de la suma. El siguiente ejemplo ilustra la validez de esta fórmula.

EJEMPLO 9.4-1 ***Cálculo de un calor de calor de reacción a partir de calores de combustión***

Calcule el calor estándar de reacción para la deshidrogenación del etano:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

SOLUCIÓN De la tabla B.1

$$(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{C_2H_6} = -1559.9 \text{ kJ/mol}$$
$$(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{C_2H_4} = -1411.0 \text{ kJ/mol}$$
$$(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{H_2} = -285.84 \text{ kJ/mol}$$

Por tanto, de la ecuación 9.4-1,

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = (\Delta\hat{H}_c^\circ)_{C_2H_6} - (\Delta\hat{H}_c^\circ)_{C_2H_4} - (\Delta\hat{H}_c^\circ)_{H_2} = \boxed{136.9 \text{ kJ/mol}}$$

Como ilustración, demostremos la validez de esta fórmula aplicando la ley de Hess. Las reacciones de combustión son

1. $C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 \rightarrow 2\, CO_2 + 3\, H_2O$
2. $C_2H_4 + 3\, O_2 \rightarrow 2\, CO_2 + 2\, H_2O$
3. $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

Es fácil probar que

4. $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$

se obtiene como (1) − (2) − (3). (Demuéstrelo.) El resultado deseado se deduce de la ley de Hess.

Una de las principales aplicaciones de la ecuación 9.4-1 es para determinar los calores de formación de sustancias combustibles cuyas reacciones de formación no ocurren de manera natural. Por ejemplo, la reacción de formación del pentano

$$5\, C(s) + 6\, H_2(g) \rightarrow C_5H_{12}(l): \quad \Delta\hat{H}_f^\circ = ?$$

no puede llevarse a cabo en el laboratorio, pero es posible quemar carbono, hidrógeno y pentano y determinar en forma experimental sus calores estándar de combustión. El calor de formación del pentano puede, entonces, calcularse a partir de la ecuación 9.4-1 como

$$(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{C_5H_{12}(l)} = 5(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{C(s)} + 6(\Delta\hat{H}_c^\circ)_{H_2(g)} - (\Delta\hat{H}_c^\circ)_{C_5H_{12}(l)}$$

EJERCICIO DE CREATIVIDAD

Cuando se lleva a cabo una reacción exotérmica, la energía liberada eleva la temperatura del contenido del reactor a menos que éste se enfríe. Suponga que tal reacción ocurre en un reactor por lotes.

1. Piense en todas las razones posibles por las cuales no querría que la temperatura del reactor aumentara. (*Ejemplo:* el producto podría degradarse o descomponerse a temperaturas mayores.)
2. Piense en todos los métodos posibles para impedir que la temperatura del reactor aumente conforme se lleva a cabo la reacción. (*Ejemplo:* echarle un poco de hielo.)

9.5 BALANCES DE ENERGÍA EN PROCESOS REACTIVOS

9.5a Procedimientos generales

Para hacer los cálculos de balance de energía en un sistema reactivo, proceda del mismo modo que en sistemas no reactivos: (a) dibuje y marque el diagrama de flujo; (b) realice los balances de materia y relaciones de equilibrio de fase como la ley de Raoult para determinar tantas cantidades de las corrientes de los componentes y velocidades de flujo como sea posible; (c) elija estados de referencia para calcular la entalpia específica (o la energía interna), y prepare y llene una tabla de entalpias de entrada y salida (o de energía interna); y (d) calcule $\Delta \dot{H}$ (o ΔU o ΔH), sustituya el valor estimado en la forma adecuada de la ecuación de balance de energía, y complete los cálculos necesarios.

Hay dos métodos comunes que se usan para elegir estados de referencia para los cálculos de entalpia y determinar las entalpias específicas y $\Delta \dot{H}$.[3] Más adelante se describen ambos, usando un proceso de combustión del propano para ilustrarlos. Para simplificar, los cálculos de balance de materia se realizaron para el proceso ilustrativo y los resultados se incorporaron en el diagrama de flujo.

100 mol $C_3H_8(g)$/s
25°C
600 mol $O_2(g)$/s
2256 mol $N_2(g)$/s
300°C
HORNO
$\dot{Q}$(kJ/s)
100 mol $O_2(g)$/s
2256 mol $N_2(g)$/s
300 mol $CO_2(g)$/s
400 mol $H_2O(v)$/s
1000°C

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -2220\ \text{kJ/mol}$$

Método del calor de reacción. En general este método se prefiere cuando hay una sola reacción para la cual se conoce $\Delta\hat{H}_r^\circ$.

1. *Complete los cálculos del balance de materia para el reactor en el mayor grado posible.*
2. *Elija estados de referencia para los cálculos de entalpia específica.* Las mejores opciones casi siempre son las especies de reactivos y productos a 25°C y 1 atm en los estados para los cuales se conoce el calor de reacción [$C_3H_8(g)$, $O_2(g)$, $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ en el proceso del ejemplo] y las especies no reactivas a cualquier temperatura conveniente, como la temperatura de entrada o de salida del reactor o la condición de referencia utilizada para la especie en alguna tabla de entalpia disponible [$N_2(g)$ a 25°C y 1 atm, el estado de referencia para la tabla B.8].
3. *Para una reacción en un proceso continuo, calcule el grado de avance de la reacción, $\dot{\xi}$, mediante la ecuación 9.1-3.*[4] Cuando escriba la ecuación, elija como especie A cualquier reactivo o producto para el cual se conozcan las velocidades de flujo de alimentación y de producto. En el ejemplo podemos elegir cualquier reactivo o producto, pues conocemos las velocidades de flujo

[3]En lo que sigue, supondremos que se requiere el valor de $\Delta \dot{H}$ para el balance de energía. Si se necesita ΔU o ΔH, reemplace cada $\dot{H}$ que aparezca por U o H.

[4]Si ocurren reacciones múltiples se calcularía el grado de avance de cada reacción independiente, ξ_1, ξ_2,... (ecuación 4.6-6 de la p. 123), pero para tales procesos por lo general es mejor usar el método del calor de formación que se describe más adelante.

de todas las especies de entrada y de salida, y calcular la velocidad de consumo o generación de A ($\dot{n}_{A,r}$ en la ecuación 9.1-3) como $|(\dot{n}_A)_{salida} - (\dot{n}_A)_{entrada}|$. Si A es propano,

$$\dot{\xi} = \frac{|(\dot{n}_{C_3H_8})_{salida} - (\dot{n}_{C_3H_8})_{entrada}|}{|\nu_{C_3H_8}|} = \frac{|0-100| \text{ mol/s}}{1} = 100 \text{ mol/s}$$

Como ejercicio, sea A O_2, CO_2 o H_2O y verifique que el valor de ξ es independiente de la especie elegida.

4. *Prepare una tabla de entalpia de entrada y salida, insertando cantidades molares (n_i) o velocidades de flujo ($\dot{n}_i$) conocidas para todos los componentes de entrada y de salida.* Si cualquiera de los componentes está en su estado de referencia, inserte 0 para la $\hat{H}_i$ correspondiente. Para el proceso del ejemplo, la tabla sería como sigue:

Referencias: $C_3H_8(g)$, $O_2(g)$, $N_2(g)$, $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ a 25°C y 1 atm

Sustancia	$\dot{n}_{entrada}$ (mol/s)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{salida}$ (mol/s)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
C_3H_8	100	0	—	—
O_2	600	$\hat{H}_2$	100	$\hat{H}_4$
N_2	2256	$\hat{H}_3$	2256	$\hat{H}_5$
CO_2	—	—	300	$\hat{H}_6$
H_2O	—	—	400	$\hat{H}_7$

5. *Calcule la entalpia de cada componente desconocido de la corriente, $\hat{H}_i$, como $\Delta\hat{H}$ para la especie que pasa de su estado de referencia al de proceso, e inserte las entalpias en la tabla.* En el ejemplo,

$$\hat{H}_2 = \Delta\hat{H} \text{ para el } O_2(25°C) \rightarrow O_2(300°C) = 8.47 \text{ kJ/mol (de la tabla B.8)}$$

Procedemos del mismo modo para calcular $\hat{H}_3 = 8.12$ kJ/mol, $\hat{H}_4 = 32.47$ kJ/mol, $\hat{H}_5 = 30.56$ kJ/mol, $\hat{H}_6 = 48.60$ kJ/mol, y $\hat{H}_7$ 81.71 kJ/mol.

Considere este último resultado. Por definición

$$\hat{H}_7 = \Delta\hat{H} \text{ para el } H_2O(l, 25°C) \rightarrow H_2O(g, 1000°C)$$

Podríamos emplear tablas de vapor para determinar $\Delta\hat{H}$ en un paso o calentar el agua líquida de 25°C a 100°C, vaporizarla, calentar el vapor de 100°C a 1000°C, y calcular $\hat{H}_7 = \int_{25°C}^{100°C} C_{pl}\, dT + \Delta\hat{H}_v(100°C) + \int_{100°C}^{1000°C} C_{pv}\, dT$.

6. *Calcule $\Delta\dot{H}$ para el reactor.* Use alguna de las siguientes fórmulas:

$$\Delta\dot{H} = \dot{\xi}\,\Delta\hat{H}_r^\circ + \sum \dot{n}_{salida}\hat{H}_{salida} - \sum \dot{n}_{entrada}\hat{H}_{entrada} \text{ (reacción única)} \quad \textbf{(9.5-1a)}$$

$$\Delta\dot{H} = \sum_{\text{reacciones}} \dot{\xi}_j\,\Delta\hat{H}_{rj}^\circ + \sum \dot{n}_{salida}\hat{H}_{salida} - \sum \dot{n}_{entrada}\hat{H}_{entrada} \text{ (reacciones múltiples)} \quad \textbf{(9.5-1b)}$$

Una forma de derivar estas ecuaciones se esboza después de presentar el método de calor de formación. La sustitución de los valores previamente calculados en la ecuación 9.5-1a nos da $\Delta\dot{H} = -1.26 \times 10^5$ kJ/s.

7. Sustituya el valor calculado de $\Delta\dot{H}$ en el balance de energía ($\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$ para un sistema abierto) y complete los cálculos necesarios.

Método del calor de formación: este método por lo general es preferible para reacciones múltiples y reacciones únicas para las cuales no es fácil encontrar $\Delta\hat{H}_r$.

1. *Complete los cálculos de balance de materia para el reactor en el mayor grado posible.*
2. *Elija estados de referencia para estimar la entalpia.* (Éste es el paso que diferencia al método anterior de éste.) Las opciones deben ser las especies elementales que constituyen a los reactivos y productos en los estados en que se encuentran los elementos a 25°C y 1 atm [C(s), $H_2(g)$,

etcétera] y las especies no reactivas a cualquier temperatura conveniente. En el ejemplo, los estados de referencia serían C(s), H_2(g) y O_2(g) a 25°C (las especies elementales que constituyen a reactivos y productos), y N_2 a 25°C (la temperatura de referencia de la tabla B.8).

3. *Prepare la tabla de entradas-salidas, insertando cantidades molares conocidas* (n_i) *o velocidades de flujo* ($\dot{n}_i$) *para todos los componentes de las corrientes de entrada y salida.* Para el proceso del ejemplo, la tabla debe ser como sigue:

Referencias: C(s), H_2(g), O_2(g), N_2(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	$\dot{n}_{entrada}$ (mol/s)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{salida}$ (mol/s)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
C_3H_8	100	$\hat{H}_1$	—	—
O_2	600	$\hat{H}_2$	100	$\hat{H}_4$
N_2	2256	$\hat{H}_3$	2256	$\hat{H}_5$
CO_2	—	—	300	$\hat{H}_6$
H_2O	—	—	400	$\hat{H}_7$

4. *Calcule cada entalpia específica desconocida.* Para un reactivo o producto, comience por la especie elemental a 25°C y 1 atm (las referencias) y forme 1 mol de la especie del proceso a 25°C y 1 atm ($\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_f^\circ$ de la tabla B.1). Después, lleve a la especie de 25°C y 1 atm a su estado de proceso, calculando $\Delta\hat{H}$ usando las capacidades caloríficas adecuadas de la tabla B.2, las entalpias específicas de la tabla B.8 o B.9 y los calores latentes de la tabla B.1. La entalpia específica que va en la tabla de entradas-salidas es la suma de los cambios de entalpia para cada paso de la trayectoria del proceso.

En el ejemplo, calcularíamos primero la entalpia específica de entrada del propano ($\hat{H}_1$) como sigue:

$$3\ \text{C(s)}(25°\text{C, 1 atm}) + 4\ \text{H}_2\text{(g)}(25°\text{C, 1 atm}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{(g)}(25°\text{C, 1 atm})$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{H}_1 = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{C_3H_8(g)} = -103.8\ \text{kJ/mol (para la tabla B.1)}$$

Ésta es la entalpia del propano a 25°C (el estado del proceso) en relación con el C(s) y H_2(g) a 25°C (los estados de referencia). Si el propano hubiera entrado a una temperatura T_0 distinta de 25°C, se agregaría un término de la forma $\int_{25°C}^{T_0} C_p\,dT$ al calor de formación del propano.

En seguida, calculamos la entalpia específica del O_2 a 300°C (el estado de proceso) en relación con el O_2 a 25°C (estado de referencia) como $\hat{H}_2$ = 8.47 kJ/mol (de la tabla B.8). No hay término de calor de formación, porque el O_2 es una especie elemental. Procedemos de la misma manera para calcular $\hat{H}_3$ = 8.12 kJ/mol, $\hat{H}_4$ = 32.47 kJ/mol, $\hat{H}_5$ = 30.56 kJ/mol, $\hat{H}_6 = -344.9$ kJ/mol y $\hat{H}_7 = -204.1$ kJ/mol. Para calcular $\hat{H}_6$ y $\hat{H}_7$ formamos las especies correspondientes [CO_2(g) y H_2O(v)] a 25°C a partir de sus elementos ($\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_f^\circ$), después los calentamos de 25°C a 1000°C ($\Delta\hat{H} = \hat{H}_{1000°C}$ de la tabla B.8) y agregamos los términos de formación y calentamiento.

5. *Calcule* $\Delta\dot{H}$ *para el reactor.* Para reacciones únicas y múltiples, la fórmula es

$$\Delta\dot{H} = \sum \dot{n}_{salida}\hat{H}_{salida} - \sum \dot{n}_{entrada}\hat{H}_{entrada} \qquad (9.5\text{-}2)$$

Observe que los términos de calor de reacción no se requieren si los elementos se eligen como referencias. Los calores de reacción están incluidos de manera implícita cuando los calores de formación de los reactivos (incluidos en los términos $\hat{H}_{entrada}$) se restan de los de los productos (en los términos $\hat{H}_{salida}$) en la expresión para $\Delta\dot{H}$. Sustituyendo los valores calculados de $\dot{n}$ y $\hat{H}$ en la ecuación 9.5-2 se tiene $\Delta\dot{H} = -1.26 \times 10^5$ kJ/s.

6. *Sustituya el valor calculado para $\Delta\dot{H}$ en la ecuación de balance de energía y complete los cálculos necesarios.*

Las trayectorias de proceso correspondientes a los métodos de calor de reacción y calor de formación son las siguientes:



El método de calor de reacción consiste en llevar a los reactivos de sus condiciones de entrada a sus estados de referencia a 25°C ($\Delta\dot{H} = -\sum \dot{n}_{entrada}\hat{H}_{entrada}$) efectuando la reacción a 25°C (por la ecuación 9.1-3, $\Delta\dot{H} = \xi\,\Delta\hat{H}_r^\circ$ o la suma de tales términos para reacciones múltiples), llevar los productos de sus estados de referencia a 25°C a sus estados de salida ($\Delta\dot{H} = \sum\dot{n}_{salida}\hat{H}_{salida}$) y sumar los cambios de entalpia para estos tres pasos con el fin de calcular $\Delta\dot{H}$ para el proceso total. El método del calor de formación consiste en llevar los reactivos de sus condiciones de entrada a sus elementos constituyentes a 25°C ($\Delta\dot{H} = -\sum \dot{n}_{entrada}\hat{H}_{entrada}$), llevando los elementos a los productos en sus estados de salida ($\Delta\dot{H} = \sum \dot{n}_{salida}\hat{H}_{salida}$), y sumando los cambios de entalpia para estos dos pasos con el fin de calcular $\Delta\dot{H}$ para el proceso total.

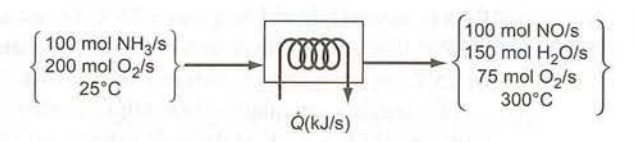
EJEMPLO 9.5-1 ***Balance de energía en torno a un oxidador de amoniaco***

El calor de reacción estándar para la oxidación de amoniaco se da a continuación:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(v): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -904.7 \text{ kJ/mol}$$

Cien mol de NH_3/s y 200 mol de O_2/s a 25°C se alimentan a un reactor donde el amoniaco se consume por completo. El gas producido emerge a 300°C. Calcule la velocidad a la cual se debe transferir calor hacia o desde el reactor, suponiendo que la operación se realiza a una presión aproximada de 1 atm.

SOLUCIÓN ***Base: las velocidades de alimentación dadas***



(Verifique las velocidades de flujo del producto.) Como sólo se lleva a cabo una reacción y se conoce $\Delta\hat{H}_r^\circ$, usaremos el método de calor de reacción para efectuar el balance de energía, eligiendo como referencias las especies de reactivos y productos en los estados para los cuales se da el calor de reacción. La tabla de entalpia tiene la siguiente apariencia:

Referencias: NH_3(g), O_2(g), NO(g), H_2O(v) a 25°C y 1 atm

Sustancia	$\dot{n}_{entrada}$ (mol/s)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{salida}$ (mol/s)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
NH_3	100	0	—	—
O_2	200	0	75	$\hat{H}_1$
NO	—	—	100	$\hat{H}_2$
H_2O	—	—	150	$\hat{H}_3$

Calcule las entalpias desconocidas

O_2(g, 300°C): de la tabla B.8, $\hat{H}_1 = 8.470$ kJ/mol (insertar el valor en la tabla de entalpia)

$$\text{NO(g, 300°C)}: \hat{H}_2 = \int_{25°C}^{300°C} (C_p)\, dT \xrightarrow{\text{Tabla B.2}} \hat{H}_2 = 8.453 \text{ (insertar en la tabla)}$$

H_2O(v, 300°C): de la tabla B.8, $\hat{H}_3 = 9.570$ kJ/mol (insertar en la tabla)

Cálculo de $\dot{\xi}$ y $\Delta\dot{H}$

Como en el proceso se consumen 100 mol de NH_3/s (A = NH_3, $\dot{n}_{A,r}$ = 100 mol de NH_3 consumido/s), la ecuación 9.1-3 se transforma en

$$\dot{\xi} = \frac{\dot{n}_{NH_3,r}}{|\nu_{NH_3}|} = \frac{100 \text{ mol / s}}{4} = 25 \text{ mol / s}$$

$$\Big\Downarrow \text{ ecuación 9.5-1a}$$

$$\Delta\dot{H} = \dot{\xi}\Delta\hat{H}_r^\circ + \underbrace{\sum \dot{n}_{\text{salida}}\hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}}\hat{H}_{\text{entrada}}}_{\text{de la tabla}}$$

$$= (25 \text{ mol/s})(-904.7 \text{ kJ/mol}) + [(75)(8.470) + (100)(8.453)$$

$$+ (150)(9.570) - (100)(0) - (200)(0)] \text{ kJ/s} = -19{,}700 \text{ kJ/s}$$

Balance de energía

Para este sistema abierto,

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$$

$\dot{W}_s = 0$ (no hay partes móviles)
$\Delta\dot{E}_p = 0$ (unidad horizontal)
$\Delta\dot{E}_k \approx 0$ (despreciando los cambios de energía cinética)

$$\dot{Q} \approx \Delta\dot{H} = -19{,}700 \text{ kJ/s} = \boxed{-19{,}700 \text{ kW}}$$

Por tanto, 19,700 kW de calor deben transferirse del reactor para mantener la temperatura del producto a 300°C. Si se transfiriera menos calor, una cantidad mayor del calor de reacción pasaría a la mezcla de reacción y la temperatura de salida aumentaría.

El método del calor de formación, que implica llevar a los constituyentes elementales de reactivos y productos en sus estados naturales como referencias para el cálculo de las entalpias, por lo general es conveniente para procesos que incluyen varias reacciones simultáneas. El siguiente ejemplo ilustra este método.

EJEMPLO 9.5-2 ***Balance de energía en un reactor de oxidación de metano***

Se oxida metano con aire para producir formaldehído en un reactor continuo. La combustión del metano para formar CO_2 es una reacción que compite con la anterior.

1. $CH_4(g) + O_2 \rightarrow HCHO(g) + H_2O(v)$
2. $CH_4(g) + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(v)$

El siguiente es el diagrama de flujo del proceso para la base supuesta de 100 mol de alimentación de metano al reactor.

100 mol CH_4, 25°C → REACTOR ← 100 mol O_2, 376 mol N_2, 100°C; Q

→ 60 mol CH_4, 30 mol HCHO(g), 10 mol CO_2, 50 mol H_2O(v), 50 mol O_2, 376 mol N_2, 150°C

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de alimentación de CH_4***

Como se conocen las cantidades de los componentes de todas las corrientes, podemos proceder directamente al balance de energía. Elegimos como referencias las especies elementales que forman a reactivos y productos a 25°C y 1 atm (estado para el cual se conocen los calores de formación) y las especies no reactivas —N_2(g)— también a 25°C y 1 atm (el estado de referencia para la tabla B.8). En seguida se muestra la tabla de entalpias de entrada y de salida:

Referencias: C(s), O_2(g), H_2(g), N_2(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	$n_{entrada}$ (mol)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	n_{salida} (mol)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
CH_4	100	$\hat{H}_1$	60	$\hat{H}_4$
O_2	100	$\hat{H}_2$	50	$\hat{H}_5$
N_2	376	$\hat{H}_3$	376	$\hat{H}_6$
HCHO	—	—	30	$\hat{H}_7$
CO_2	—	—	10	$\hat{H}_8$
H_2O	—	—	50	$\hat{H}_9$

Cálculo de las entalpias desconocidas

En los cálculos siguientes, los valores de $\Delta\hat{H}_f^\circ$ se tomaron de la tabla B.1, las fórmulas para $C_p(T)$ de la tabla B.2, y los valores de $\hat{H}(T)$ para O_2 y N_2 son las entalpias específicas en relación con las especies gaseosas a 25°C tomadas de la tabla B.8. Se desprecian los efectos de cualquier cambio de presión sobre las entalpias y no se incluyen los detalles de los cálculos.

$$CH_4(25°C): \quad \hat{H}_1 = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{CH_4} = -74.85 \text{ kJ/mol}$$

$$O_2(100°C): \quad \hat{H}_2 = \hat{H}_{O_2}(100°C) = 2.235 \text{ kJ/mol}$$

$$N_2(100°C): \quad \hat{H}_3 = \hat{H}_{N_2}(100°C) = 2.187 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_4(150°C): \quad \hat{H}_4 = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{CH_4} + \int_{25°C}^{150°C} (C_p)_{CH_4}\, dT$$

$$= (-74.85 + 4.90) \text{ kJ/mol} = -69.95 \text{ kJ/mol}$$

$$O_2(150°C): \quad \hat{H}_5 = \hat{H}_{O_2}(150°C) = 3.758 \text{ kJ/mol}$$

$$N_2(150°C): \quad \hat{H}_6 = \hat{H}_{N_2}(150°C) = 3.655 \text{ kJ/mol}$$

$$HCHO(150°C): \quad \hat{H}_7 = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{HCHO} + \int_{25°C}^{150°C} (C_p)_{HCHO}\, dT$$

$$= (-115.90 + 4.75) \text{ kJ/mol} = -111.15 \text{ kJ/mol}$$

$$CO_2(150°C): \quad \hat{H}_8 = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{CO_2} = -\hat{H}_{CO_2}(150°C)$$

$$= (-393.5 + 4.75) \text{ kJ/mol} = -388.6 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2O(v, 150°C): \quad \hat{H}_9 = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{H_2O(v)} + \hat{H}_{H_2O(v)}(150°C)$$

$$= (-241.83 + 4.27) \text{ kJ/mol} = -237.56 \text{ kJ/mol}$$

A medida que se calcula cada uno de estos valores, éste debe sustituirse en la tabla de entalpias de entrada y de salida. La tabla final tiene la siguiente apariencia:

Referencias: C(s), O_2(g), H_2(g), N_2(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	$n_{entrada}$ (mol)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	n_{salida} (mol)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
CH_4	100	−74.85	60	−69.95
O_2	100	2.235	50	3.758
N_2	376	2.187	376	3.655
HCHO	—	—	30	−111.15
CO_2	—	—	10	−388.6
H_2O	—	—	50	−237.56

Evaluación de ΔH
Por la ecuación 9.5-2,

$$\Delta H = \sum n_{salida}\hat{H}_{salida} - \sum n_{entrada}\hat{H}_{entrada} = -15{,}300 \text{ kJ}$$

Si las especies moleculares se hubieran elegido como referencia para estos cálculos de entalpias, habría sido necesario calcular el grado de avance de cada reacción (ξ_1 y ξ_2) y usar la ecuación 9.5-1b para determinar ΔH. Cuando más de una reacción ocurre en el proceso, se aconseja elegir la especie elemental como referencia para evitar estas complicaciones.

Balance de energía
Recuerde que estamos tratando con un proceso continuo y, por tanto, un sistema abierto. [La razón para usar n(mol) y no $\dot{n}$(mol/s) es que tomamos como base de cálculo 100 mol de CH_4.] Despreciando ΔE_k, ΔE_p y W_s, el balance de energía para el sistema abierto da

$$\boxed{Q = \Delta H = -15{,}300 \text{ kJ}}$$

9.5b Procesos con condiciones de salida desconocidas: reactores adiabáticos

En los sistemas reactivos que hemos examinado hasta el momento se especificaban las condiciones de entrada y salida, y la alimentación de calor necesaria se podía determinar a partir de un balance de energía.

En otra clase importante de problemas se especifican las condiciones de entrada, la alimentación de calor y la composición del producto, y debe calcularse la temperatura de salida. Para resolver dichos problemas, debe evaluar las entalpias de los productos en relación con los estados de referencia elegidos en términos de la temperatura final desconocida, y sustituir después las expresiones resultantes en el balance de energía ($\dot{Q} = \Delta\dot{H}$, o $\Delta\dot{H} = 0$ para un reactor adiabático) para calcular T_{salida}.

EJEMPLO 9.5-3 ***Balance de energía para un reactor adiabático***

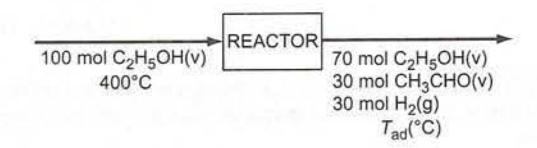
La deshidrogenación del etanol para formar acetaldehído

$$C_2H_5OH(v) \rightarrow CH_3CHO(v) + H_2(g)$$

se lleva a cabo en un reactor adiabático continuo. Se alimenta vapor de etanol al reactor a 400°C, y se logra una conversión de 30%. Calcule la temperatura del producto.

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de alimentación***

Los balances de materia conducen a la información que se incluye en el siguiente diagrama de flujo:



Como sólo ocurre una reacción, también hubiéramos podido elegir los reactivos y productos [C_2H_5OH(v), CH_3CHO(v), H_2(g)] o sus constituyentes elementales [C(s), H_2(g), O_2(g)] como referencias para los cálculos de entalpia. Vamos a elegir la especie molecular.

Referencias: C_2H_5OH(v), CH_3CHO(v), H_2(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	$n_{entrada}$ (mol)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	n_{salida} (mol/)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
C_2H_5OH	100.0	$\hat{H}_1$	70.0	$\hat{H}_2$
CH_3CHO	—	—	30.0	$\hat{H}_3$
H_2	—	—	30.0	$\hat{H}_4$

El balance de energía para el sistema abierto, despreciando los cambios de energía tanto cinética como potencial y el trabajo de flecha e igualando $Q = 0$ para este reactor adiabático, es

$$\Delta H = \xi \Delta \hat{H}_r^\circ + \sum n_{salida} \hat{H}_{salida} - \sum n_{entrada} \hat{H}_{entrada} = 0$$

La expresión para ΔH es la de la ecuación 9.5-1a.

Cálculo del grado de avance de la reacción

Podríamos usar cualquier reactivo o producto como base para calcular ξ. Emplearemos el acetaldehído. Por la ecuación 9.1-3,

$$\xi = \frac{|(n_{CH_3CHO})_{salida} - (n_{CH_3CHO})_{entrada}|}{|\nu_{CH_3CHO}|} = \frac{|30.0 \text{ mol} - 0 \text{ mol}|}{1} = 30.0 \text{ mol}$$

Cálculo del calor estándar de reacción

Por la ecuación 9.3-1 y la tabla B.1 (calores de formación),

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = \sum \nu_i \Delta \hat{H}_f^\circ = (-1)(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{C_2H_5OH(v)} + (1)(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{CH_3CHO(v)} + (1)(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{H_2(g)}$$

$$= [(-1)(-235.31) + (1)(-166.2) + (1)(0)] \text{ kJ/mol} = 69.11 \text{ kJ/mol}$$

Cálculo de la entalpia de entrada

$$\hat{H}_1 = \int_{25°C}^{400°C} (C_p)_{C_2H_5OH} \xrightarrow{C_p \text{ de la tabla B.2}} \hat{H}_1 = 33.79 \text{ kJ/mol}$$

Cálculo de las entalpias de salida

Las capacidades caloríficas del vapor de etanol e hidrógeno se dan en la tabla B.2. Reid, Prausnitz y Poling[5] dan la capacidad calorífica para el vapor de acetaldehído:

$$(C_p)_{CH_3CHO}\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot°\text{C}}\right) = 0.05048 + 1.326 \times 10^{-4}T - 8.050 \times 10^{-8}T^2 + 2.380 \times 10^{-11}T^3$$

Donde T está en °C. Para las tres especies en la corriente de producto,

$$\hat{H}_i = \int_{25°C}^{T_{ad}} C_{pi}(T)\, dT, \qquad i = 1, 2, 3$$

Si se sustituyen las fórmulas de capacidad calorífica para las tres especies en esta expresión y se evalúan las integrales, los resultados son tres expresiones polinomiales de cuarto orden para $\hat{H}_2(T_{ad})$, $\hat{H}_3(T_{ad})$ y $\hat{H}_4(T_{ad})$:

C_2H_5OH:

$$\hat{H}_2(\text{kJ/mol}) = 4.958 \times 10^{-12}T_{ad}^4 - 2.916 \times 10^{-8}T_{ad}^3 + 7.860 \times 10^{-5}T_{ad}^2 + 0.06134T_{ad} - 1.582$$

[5] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. edición, McGraw-Hill, Nueva York. La fórmula dada se derivó de una que aparece en esta referencia, para la capacidad calorífica en J/(mol·K) expresando la temperatura en Kelvin.

CH_3CHO: $\hat{H}_3(\text{kJ/mol}) = 5.950 \times 10^{-12}T_{ad}^4 - 2.683 \times 10^{-8}T_{ad}^3 + 6.630 \times 10^{-5}T_{ad}^2 + 0.05048T_{ad} - 1.303$

H_2: $\hat{H}_4(\text{kJ/mol}) = -0.2175 \times 10^{-12}T_{ad}^4 + 0.1096 \times 10-8T_{ad}^3 + 0.003825 \times 10^{-5}T_{ad}^2 + 0.02884T_{ad} - 0.7210$

Despejando T_{ad} del balance de energía

$$\Delta H = \xi\, \Delta\hat{H}_r^\circ + (70.0\text{ mol})\hat{H}_2 + (30.0\text{ mol})\hat{H}_3 + (30.0\text{ mol})\hat{H}_4 - (100.0\text{ mol})\hat{H}_1 = 0$$

$\Downarrow$ Sustituyendo $\xi(=30.0\text{ mol})$, $\Delta\hat{H}_r^\circ(=69.11\text{ kJ/mol})$, $\hat{H}_1\ (=33.79\text{ kJ/mol})$, y $\hat{H}_2$ a $\hat{H}_4$

$$\Delta H = 5.190 \times 10^{-10}T_{ad}^4 + 2.813 \times 10^{-6}T_{ad}^3 + 7.492 \times 10^{-3}T_{ad}^2 + 6.673T_{ad} - 1477 = 0$$

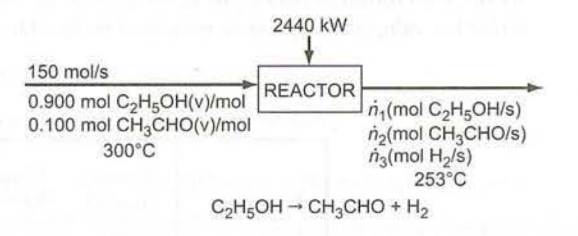
Esta ecuación puede resolverse con un programa para resolver ecuaciones o una hoja de cálculo.[6] La solución es

$$\boxed{T_{ad} = 185°\text{C}}$$

Otro tipo de problemas incluye procesos para los cuales se especifican la alimentación de calor y la temperatura de salida, pero no el grado de avance de la reacción ni la composición del producto. Para resolver dichos problemas es necesario dar solución de manera simultánea a las ecuaciones de balance de materia y de energía, como ilustra el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 9.5-4 ***Balances simultáneos de materia y energía***

La reacción de deshidrogenación del etanol del ejemplo 9.5-3 se realiza introduciendo la alimentación a 300°C. La alimentación contiene 90.0 mol% de etanol y el balance de acetaldehído y entra al reactor a razón de 150 mol/s. Para evitar que la temperatura descienda demasiado y entonces la velocidad de reacción disminuya a un nivel bajo inaceptable, se transfiere calor al reactor. Cuando la velocidad de adición de calor es 2440 kW, la temperatura de salida es 253°C. Calcule la fracción de conversión del etanol que se logra en el reactor.



SOLUCIÓN El análisis de grados de libertad basado en balances de especies atómicas (vea la sección 4.7) es el siguiente:

3 variables marcadas desconocidas $(\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3)$
− 2 balances de especies atómicas independientes (C y H)
− 1 balance de energía
= 0 grados de libertad

(Convénzase de que sólo hay dos balances atómicos independientes escribiendo los balances de C y O y observando que dan la misma ecuación.)

---

[6]Para obtener la solución con una hoja de cálculo, coloque un valor supuesto de T_{ad} en una celda y la expresión para ΔH en la celda adyacente, y use la herramienta *goalseek* para determinar el valor de T_{ad} para el cual la expresión ΔH es cero. Una primera suposición podría ser el valor de T_{ad} obtenido eliminando los términos de orden alto de la expresión, y dejando $6.673T_{ad} - 1134 = 0 \Longrightarrow T_{ad} \approx 170°\text{C}$.

Balance de C

$$\frac{150 \text{ mol}}{\text{s}}\left|\frac{0.900 \text{ mol } C_2H_5OH}{\text{mol}}\right|\frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } C_2H_5OH} + \frac{150 \text{ mol}}{\text{s}}\left|\frac{0.100 \text{ mol } CH_3CHO}{\text{mol}}\right|\frac{2\text{mol C}}{1 \text{ mol } CH_3CHO}$$

$$= \frac{\dot{n}_1(\text{mol } C_2H_5OH)}{\text{s}}\left|\frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } C_2H_5OH} + \frac{\dot{n}_2(\text{mol } CH_3CHO)}{\text{s}}\right|\frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CH_3CHO}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{n}_1 + \dot{n}_2 = 150 \text{ mol/s} \qquad \textbf{(1)}$$

Balance de H

$$[(150)(0.900)(6) + (150)(0.100)(4)] \text{ mol H/s} = 6\dot{n}_1 + 4\dot{n}_2 + 2\dot{n}_3 \qquad \text{(Convénzase)}$$

$$\Downarrow$$

$$3\dot{n}_1 + 2\dot{n}_2 + \dot{n}_3 = 435 \text{ mol H/s} \qquad \textbf{(2)}$$

Balance de energía

En el último ejemplo utilizamos especies moleculares como referencias para los cálculos de entalpia específica. Ahora usaremos las especies elementales [C(s), H_2(g), O_2(g)] a 25°C y 1 atm. (Para una reacción única ambas opciones requieren un esfuerzo computacional casi igual.) El balance de energía despreciando el trabajo de flecha y los cambios de energía, cinética y potencial se transforma en

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \sum \dot{n}_{\text{salida}}\hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}}\hat{H}_{\text{entrada}}$$

El valor de $\dot{Q}$ es 2440 kJ/s y la expresión para $\Delta\dot{H}$ es la de la ecuación 9.5-2. Las entalpias específicas de las especies en la entrada y salida del proceso en relación con sus constituyentes elementales se calculan como

$$\hat{H}_i = \Delta\hat{H}^\circ_{fi} + \int_{25^\circ\text{C}}^{T} C_{pi}(T)\, dT$$

donde T es 300°C en la entrada y 253°C en la salida. Tomando los calores estándar de formación de la tabla B.1 y las fórmulas para C_p de la tabla B.2 y (para el vapor de acetaldehído) el ejemplo 9.5-3, se pueden calcular los valores de $\hat{H}_i$ que se muestran en la tabla de entalpias de entrada-salida.

Referencias: C(s), H_2(g), O_2(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	$\dot{n}_{\text{entrada}}$ (mol/s)	$\hat{H}_{\text{entrada}}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{\text{salida}}$ (mol/s)	$\hat{H}_{\text{salida}}$ (kJ/mol)
C_2H_5OH	135	−212.19	$\dot{n}_1$	−216.81
CH_3CHO	15	−147.07	$\dot{n}_2$	−150.90
H_2	—	—	$\dot{n}_3$	6.595

El balance de energía ($\dot{Q} = \sum \dot{n}_{\text{salida}}\hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}}\hat{H}_{\text{entrada}}$) se transforma en

$$2440 \text{ kJ/s} = [-216.81\dot{n}_1 - 150.90\dot{n}_2 + 6.595\dot{n}_3 - (135)(-212.19) - (15)(-147.07)] \text{ kJ/s}$$

$$\Downarrow$$

$$216.81\dot{n}_1 + 150.90\dot{n}_2 - 6.595\dot{n}_3 = 28{,}412 \text{ kJ/s} \qquad \textbf{(3)}$$

Al resolver de manera simultánea las ecuaciones 1 a 3 se obtiene

$$\dot{n}_1 = 92.0 \text{ mol } C_2H_5OH/s$$
$$\dot{n}_2 = 58.0 \text{ mol } CH_3CHO/s$$
$$\dot{n}_3 = 43.0 \text{ mol } H_2/s$$

La fracción de conversión del etanol es

$$x = \frac{(\dot{n}_{C_2H_5OH})_{\text{entrada}} - (\dot{n}_{C_2H_5OH})_{\text{salida}}}{(\dot{n}_{C_2H_5OH})_{\text{entrada}}} = \frac{(135-92.0)\text{ mol/s}}{135\text{ mol/s}} = \boxed{0.319}$$

9.5c Termoquímica de las soluciones[7]

El cambio de entalpia asociado con la formación de una solución a partir de los elementos en forma de soluto y el solvente a 25°C se llama **calor estándar de formación de la solución**. Si una solución contiene n moles de solvente por mol de soluto, entonces

$$\boxed{(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{\text{solución}} = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{\text{soluto}} + \Delta\hat{H}_s^\circ(n)} \quad \textbf{(9.5-3)}$$

donde $\Delta\hat{H}_s^\circ$ es el calor de solución a 25°C (sección 8.5). Por las definiciones de $\Delta\hat{H}_f^\circ$ y $\Delta\hat{H}_s^\circ$, las dimensiones del calor de formación de la solución son (energía)/(mol de soluto).

El calor estándar de una reacción que incluya soluciones puede calcularse a partir de los calores de formación de las soluciones. Por ejemplo, para la reacción

$$2\ HNO_3(ac, r = 25) + Ca(OH)_2(ac, r = \infty) \rightarrow Ca(NO_3)_2(ac, r = \infty) + 2\ H_2O(l)$$

el calor estándar de reacción es

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{Ca(NO_3)_2(ac)} + 2(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{H_2O(l)} - 2(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{HNO_3(ac,\ r=25)} - (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{Ca(OH)_2}(ac, r = \infty)$$
$$= -114.2\text{ kJ/mol}$$

La última ecuación significa que si una solución que contiene 2 mol de HNO_3 en 50 mol de $H_2O(r = 25)$ se neutraliza a 25°C con 1 mol de $Ca(OH)_2$ disuelto en suficiente agua, de modo que la adición de más agua no provocaría un cambio medible de entalpia ($r = \infty$), dicho cambio es -114.2 kJ.

Si se tabula el calor estándar de formación para una solución que participa en una reacción, es posible sustituir en forma directa el valor tabulado en la expresión para $\Delta\hat{H}_r^\circ$; de lo contrario, será preciso calcular primero $(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{sol}$ sumando el calor estándar de formación del soluto puro con el calor estándar de solución.

EJEMPLO 9.5-5 ***Calor estándar de una reacción de neutralización***

1. Calcule $\Delta\hat{H}_r^\circ$ para la reacción

$$H_3PO_4(ac, r = \infty) + 3\ NaOH(ac, r = 50) \rightarrow Na_3PO_4(ac, r = \infty) + 3\ H_2O(l)$$

2. Si 5.00 mol de NaOH se disuelven en 250 mol de agua y se neutralizan en su totalidad a 25°C con ácido fosfórico diluido, ¿cuál es el cambio de entalpia concomitante?

SOLUCIÓN

1. H_3PO_4(ac): $\Delta\hat{H}_f^\circ = -309.3$ kcal/mol $= -1294$ kJ/mol [de la p. 2-189 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1)].

$$NaOH(ac, r = 50): (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{NaOH(ac)} = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{NaOH(s)} + \Delta\hat{H}_s^\circ(r = 50)$$

$$\Big\Downarrow \text{ Tabla B.1 } (\Delta\hat{H}_f^\circ) \text{; Tabla B.11 } (\Delta\hat{H}_s^\circ)$$

$$= (-426.6 - 42.51)\text{ kJ/mol} = -469.1\text{ kJ/mol}$$

Na_3PO_4(ac): $(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{NaOH(ac)} = -471.9$ kcal/mol $= -1974$ kJ/mol (tomado de la p. 2-193 del *Manual de Perry*).

[7]Repasar las secciones 8.5a y 8.5b antes de leer esta sección puede ser útil.

$H_2O(l)$: $\Delta\hat{H}_f^\circ = -285.8$ kJ/mol (de la tabla B.1)

$$\Delta\hat{H}_f^\circ = (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{Na_3PO_4(ac)} + 3(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{H_2O(l)} - (\Delta\hat{H}_f^\circ)_{H_3PO_4(ac)} - 3(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{NaOH(ac,\, r=50)}$$

$$= \boxed{-130.1 \text{ kJ/mol}}$$

2. Si 5 mol disueltos de NaOH se neutralizan, entonces

$$\Delta H(25°C) = \frac{-130.1 \text{ kJ}}{3.00 \text{ mol NaOH}} \bigg| \frac{5.00 \text{ mol NaOH}}{} = \boxed{-217 \text{ kJ}}$$

Cuando se calcula ΔH para el proceso reactivo como

$$\sum_{\text{productos}} n_i\hat{H}_i - \sum_{\text{reactivos}} n_i\hat{H}_i$$

y si una de las especies de reactivos o productos es una solución, su entalpia específica por lo general tiene las dimensiones (energía)/(mol de soluto), de modo que el valor correspondiente de n_i debe ser en moles o velocidad de flujo molar del *soluto* y no de la solución total. Un factor de complicación puede ser el hecho de que, aunque el calor de formación de la solución siempre se obtiene en las unidades deseadas, las capacidades de calor de solución casi siempre se basan en una masa unitaria de la solución total en lugar de en el soluto. Para calcular la entalpia específica de una solución a una temperatura T en (energía)/(mol de soluto), primero debe calcular m, la masa de solución que corresponde a 1 mol de soluto disuelto, y después sumar

$$m \int_{25°C}^{T} (C_p)_{\text{solución}}\, dT$$

al calor estándar de formación de la solución. El siguiente ejemplo ilustra este cálculo.

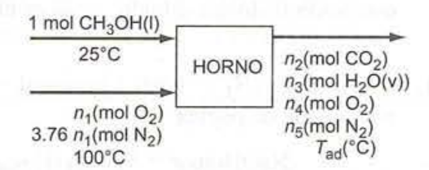
EJEMPLO 9.5-6 ***Balance de energía para un proceso de neutralización***

Una solución acuosa al 10.0% por peso de H_2SO_4 a 40°C se neutralizará con una solución acuosa de NaOH al 20.0% por peso a 25°C en un reactor continuo. ¿A qué velocidad en kJ/kg de solución de H_2SO_4 se debe retirar calor del reactor si la solución de producto emerge a 35°C?

SOLUCIÓN

Base: 1 kg de solución de H_2SO_4

$$H_2SO_4(ac, 10\%) + 2\ NaOH(ac, 20\%) \rightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\ H_2O(l)$$



Éste es un problema sencillo, pero el número de cálculos intermedios necesarios para resolverlo pueden hacer que parezca más difícil de lo que es. Resumamos lo que debe hacerse.

1. Hallar el valor de m_1, m_2 y m_3 mediante balances de materia.
2. Calcular las proporciones molares solvente-soluto de todas las soluciones. (Estas cantidades se necesitan para determinar las entalpias de solución a partir de los calores de solución tabulados.)
3. Calcular las entalpias de las soluciones. (Esto requerirá de cálculos de composición adicionales para permitir el uso de las capacidades caloríficas de solución tabuladas.)
4. Escribir la ecuación de balance de energía y encontrar así la velocidad de eliminación de calor.

Observe que en realidad no hay nada nuevo, y al realizar los cálculos para llegar al resultado final reconoceremos que la mayoría de ellos son sólo conversiones de composiciones de la solución de fracciones másicas a proporciones molares y de nuevo a proporciones másicas —conversiones necesarias por la naturaleza de los datos disponibles para las propiedades de las soluciones.

1. ***Resolver para m_1, m_2 y m_3 mediante balances de materia y calcular la cantidad de agua formada.***

Balance de S:
$$\frac{100\text{ g }H_2SO_4 \;\Big|\; 32.0\text{ g S}}{\Big|\; 98.1\text{ g }H_2SO_4} = \frac{m_2(\text{g }Na_2SO_4) \;\Big|\; 32.0\text{ g S}}{\Big|\; 142\text{ g }Na_2SO_4}$$
$$\Downarrow$$
$$m_2 = 145\text{ g }Na_2SO_4$$

Balance de Na:
$$\frac{0.200\, m_1(\text{g NaOH}) \;\Big|\; 23.0\text{ g Na}}{\Big|\; 40.0\text{ g NaOH}} = \frac{145\text{ g }Na_2SO_4 \;\Big|\; 46.0\text{ g Na}}{\Big|\; 142\text{ g }Na_2SO_4}$$
$$\Downarrow$$
$$m_1 = 408\text{ g NaOH(ac)}$$

Balance total de masa: $1000\text{ g} + 408\text{ g} = 145\text{ g} + m_3 \Longrightarrow m_3 = 1263\text{ g }H_2O(l)$
Masa de solución de producto: $m = m_2 + m_3 = 1408\text{ g}$

Agua formada en la reacción:
$$= \frac{145\text{ g }Na_2SO_4\text{ formado} \;\Big|\; 1\text{ mol} \;\Big|\; 2\text{ mol }H_2O}{\Big|\; 142\text{ g} \;\Big|\; 1\text{ mol }Na_2SO_4}$$
$$= 2.04\text{ mol }H_2O$$

2. ***Calcular las relaciones molares solvente/soluto*** (necesarias para determinar los calores de solución).

H_2SO_4(ac):
$$(900\text{ g }H_2O)/(18.0\text{ g/mol}) = 50.0\text{ mol }H_2O$$
$$(100\text{ g }H_2SO_4)/(98.1\text{ g/mol}) = 1.02\text{ mol }H_2SO_4$$
$$\Downarrow$$
$$r = 50.0\text{ mol }H_2O/1.02\text{ mol }H_2SO_4 = 49.0\text{ mol }H_2O/\text{mol }H_2SO_4$$

NaOH (ac):
$$[(0.800 \times 408)\text{g }H_2O]/(18.0\text{ g/mol}) = 18.1\text{ mol }H_2O$$
$$[(0.200 \times 408)\text{g NaOH}]/(40.0\text{ g/mol}) = 2.04\text{ mol NaOH}$$
$$\Downarrow$$
$$r = 18.1\text{ mol }H_2O/2.04\text{ mol NaOH} = 8.90\text{ mol }H_2O/\text{mol NaOH}$$

Na_2SO_4(ac):
$$(1263\text{ g }H_2O)/(18.0\text{ g/mol}) = 70.2\text{ mol }H_2O$$
$$(145\text{ g }Na_2SO_4)/(142\text{ g/mol}) = 1.02\text{ mol }Na_2SO_4$$
$$\Downarrow$$
$$r = 70.2\text{ mol }H_2O/1.02\text{ mol }Na_2SO_4 = 68.8\text{ mol }H_2O/\text{mol }Na_2SO_4$$

3. ***Calcular el grado de avance de la reacción.*** Para calcular ξ observamos que reaccionaron 1.02 mol de H_2SO_4. Por la ecuación 9.1-3,
$$\xi = \frac{(n_{H_2SO_4})_{\text{reacción}}}{|\nu_{H_2SO_4}|} = \frac{1.02\text{ mol}}{1} = 1.02\text{ mol}$$

4. ***Calcular ΔH.*** Este problema es engañoso debido al hecho de que el agua no sólo es el solvente de las soluciones que participan, sino que también se forma como producto de reacción. Tomaremos como referencia las soluciones de reactivos y productos a 25°C y evaluaremos ΔH mediante la ecuación 9.5-1a:
$$\Delta H = \xi\, \Delta \hat{H}_r^\circ + \sum n_{\text{salida}} \hat{H}_{\text{salida}} - \sum n_{\text{entrada}} \hat{H}_{\text{entrada}}$$

Al efectuar cálculos de química de soluciones es conveniente tabular los productos $n\hat{H}$ en vez de n y $\hat{H}$ por separado. A continuación se muestra la tabla completa de entalpias, seguida por los cálculos que condujeron a las entradas:

Referencias: H_2SO_4(ac, $r = 49$), $NaOH$(ac, $r = 8.9$), Na_2SO_4(ac, $r = 69$) a 25°C

Sustancia	$n_{entrada}\hat{H}_{entrada}$	$n_{salida}\hat{H}_{salida}$	
H_2SO_4(ac)	57.8	—	
$NaOH$(ac)	0	—	$n\hat{H}$ en kJ
Na_2SO_4(ac)	—	58.9	

H_2SO_4(ac, $r = 49$, 40°C): de la tabla 2.217, p. 2-185 del *Manual de Perry* (vea la nota de pie de página 1), la capacidad calorífica de una solución de ácido sulfúrico con la composición dada es 3.85 J/(g·°C).

$$n\hat{H} = m\int_{25°C}^{40°C} C_p\,dT$$

$$= \frac{1000\text{ g}}{} \bigg| \frac{3.85\text{ J}}{\text{g·°C}} \bigg| \frac{(40-25)°C}{} \bigg| \frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}} = 58.9\text{ kJ}$$

$NaOH$(ac, $r = 8.9$, 25°C): $n\hat{H} = 0$

Na_2SO_4(ac, $r = 69$, 35°C): a falta de mejor información, supondremos que la capacidad calorífica de la solución es la del agua pura, 4.184 J/(g·°C).

$$n\hat{H} = m\int_{25°C}^{35°C} C_p\,dT$$

$$= \frac{1408\text{ g}}{} \bigg| \frac{4.184\text{ J}}{\text{g·°C}} \bigg| \frac{(35-25)°C}{} \bigg| \frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}} = 58.9\text{ kJ}$$

Los calores de formación del H_2SO_4(l) y el $NaOH$(c) se dan en la tabla B.1, y los calores de solución de estas especies en la tabla B.11. El *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1), en la p. 2-193, da el calor estándar de formación del Na_2SO_4(ac, $r = 1100$) como −330.82 kcal/mol Na_2SO_4 = −1384 kJ/mol Na_2SO_4. En ausencia de datos de calor de solución, supondremos que este valor también se aplica a la solución para la cual $r = 69$ moles de agua por mol de soluto. Los calores estándar de formación de las especies que participan en la reacción

$$H_2SO_4(ac, r = 49) + 2\ NaOH(ac, r = 8.9) \rightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\ H_2O(l)$$

se obtienen de la ecuación 9.5-4 (el calor de formación de la solución es igual al calor de formación del soluto más el calor de solución) como

$$H_2SO_4(ac):\quad \Delta\hat{H}_f^\circ = [(-811.3) + (-73.3)]\text{ kJ/mol } H_2SO_4 = -884.6\text{ kJ/mol } H_2SO_4$$
$$NaOH(ac):\quad \Delta\hat{H}_f^\circ = [(-426.6) + (-41.5)]\text{ kJ/mol NaOH} = -468.1\text{ kJ/mol NaOH}$$
$$Na_2SO_4(ac):\quad \Delta\hat{H}_f^\circ = -1384\text{ kJ/mol } Na_2SO_4$$
$$H_2O(l):\quad \Delta\hat{H}_f^\circ = -285.84\text{ kJ/mol } H_2O$$

y el calor estándar de la reacción es, en consecuencia,

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = [(-1384)(1) + (-285.84)(2) - (-884.6)(1) - (-468.1)(2)]\text{ kJ/mol}$$
$$= -134.9\text{ kJ/mol}$$

5. ***Balance de energía.***

$$Q = \Delta H = \xi\,\Delta\hat{H}_r^\circ + \sum n_{salida}\hat{H}_{salida} - \sum n_{entrada}\hat{H}_{entrada}$$
$$= (1.02\text{ mol})(-134.9\text{ kJ/mol}) + (58.9 - 57.8)\text{ kJ} = \boxed{-136\text{ kJ}}$$

Cuando se disuelven un ácido o una base fuertes en agua, se disocian en especies iónicas; por ejemplo, el NaOH disuelto existe como Na^+ y OH^- en solución diluida. Los **calores de formación de los iones** pueden determinarse a partir de los calores de solución de tales sustancias y emplearse para calcular los calores de formación de soluciones diluidas de materiales muy disociados. Hougen, Watson y Ragatz[8] proporcionan una buena discusión de este tema y una tabla de calores de formación de iones.

AUTOEVALUACIÓN El calor de formación de A(s) es $(\Delta \hat{H}_f^\circ)_A = -100$ kJ/mol; los calores de solución de A en el solvente B son $\Delta \hat{H}_s^\circ (r = 50 \text{ mol B/mol A}) = -10$ kJ/mol y $\Delta \hat{H}_s^\circ (r = \infty) = -15$ kJ/mol.

1. **(a)** ¿Cuál es el calor estándar de formación de A(sol, $r = 50$) en relación con B y los elementos de A(s)?
   (b) ¿Qué valor tiene $\Delta \hat{H}_f^\circ$ para A(sol, $r = \infty$) en relación con las mismas referencias?
2. **(a)** ¿Cuál es la entalpia (kJ/mol A) de una solución de A en B a 25°C para la cual $r = 50$, en relación con B y los elementos de A a 25°C?
   (b) ¿Cuál es la entalpia (kJ) de una solución que contiene 5 mol de A en 250 mol de B a 25°C, en relación con A(s) y B(l) a 25°C? ¿Cuál es su valor en relación con B(l) y los elementos de A a 25°C?

9.6 COMBUSTIBLES Y COMBUSTIÓN

Quizá el uso del calor generado por una reacción de combustión para producir vapor, el cual impulsa turbinas para producir electricidad, constituya la aplicación comercial más importante de las reacciones químicas. (Vea el capítulo 14.)

El análisis de los combustibles y de las reacciones y los reactores de combustión siempre ha sido una actividad importante para los ingenieros químicos. En esta sección revisaremos las propiedades de los combustibles de uso más frecuente para la generación de energía y describiremos técnicas para hacer los balances de energía de reactores de combustión.

9.6a Los combustibles y sus propiedades

Los combustibles que se queman en los hornos de plantas de energía pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos. Algunos de los más comunes son:

Combustibles sólidos: el carbón es el principal (una mezcla de carbón, agua, ceniza no combustible, hidrocarburos y azufre), el coque (en su mayor parte carbón, el residuo sólido que queda después de calentar carbón o petróleo, eliminando las sustancias volátiles y descomponiendo los hidrocarburos), y madera y desechos sólidos (basura) en pequeña cantidad.

Combustibles líquidos: los hidrocarburos obtenidos por destilación de petróleo crudo son los principales; también el alquitrán de hulla y aceite de esquistos. Asimismo, hay gran interés en todo el mundo sobre el uso de alcoholes que se obtienen fermentando granos.

Combustibles gaseosos: sobre todo gas natural (80 a 95% de metano, el balance de etano, propano y pequeñas cantidades de otros gases); también los hidrocarburos ligeros obtenidos por tratamiento de petróleo o carbón, acetileno e hidrógeno (la producción de estos dos últimos es bastante cara).

PREGUNTAS PARA DISCUSIÓN

Carbono e hidrocarburos combustibles son los constituyentes principales del carbón, pero éste también contiene cantidades considerables de cenizas no combustibles y hasta 5% de azufre por peso.

1. ¿Qué ocurre con el azufre al quemar carbón? ¿Qué puede decir sobre la ceniza? (Sugiera dos posibilidades para esta última.)

[8] O. A. Hougen, K. M. Watson y R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles*, Parte I, Wiley, Nueva York, pp 315-317.

2. Teniendo en cuenta su respuesta a la pregunta anterior, ¿por qué el carbón resulta menos deseable como combustible que el gas natural?
3. ¿Qué podría inducir a una compañía a usar carbón como su combustible primario a pesar de sus inconvenientes en comparación con los combustibles líquidos o gaseosos?

El **valor de calentamiento** de un material combustible es el negativo del calor estándar de combustión. El **valor superior de calentamiento** (o **valor total de calentamiento** o **valor burdo de calentamiento**) es $-\Delta \hat{H}_c^\circ$ con $H_2O(l)$ como producto de combustión, y el **valor inferior de calentamiento** (o **valor neto de calentamiento**) es el valor basado en el $H_2O(v)$ como producto. Como $\Delta \hat{H}_c^\circ$ siempre es negativo, el valor de calentamiento es positivo.

Para calcular el valor inferior de calentamiento de un combustible a partir de un valor superior de calentamiento o viceversa, es necesario determinar los moles de agua producidos cuando se quema un mol del combustible. Si designamos esta cantidad como n, entonces

$$VSC = VIC + n\,\Delta \hat{H}_v\,(H_2O, 25°C) \tag{9.6-1}$$

(Intente comprobar esta relación mediante las definiciones de VIC y VSC y la ley de Hess.) El calor de vaporización del agua a 25°C es

$$\Delta \hat{H}_v\,(H_2O, 25°C) = 44.013 \text{ kJ/mol} \tag{9.6-2a}$$
$$= 18{,}934 \text{ Btu/lb-mol} \tag{9.6-2b}$$

Si un combustible contiene una mezcla de sustancias combustibles, su valor de calentamiento (inferior o superior) es

$$VC = \sum x_i (VC)_i \tag{9.6-3}$$

donde $(VC)_i$ es el valor de calentamiento de la *i*ésima sustancia combustible. Si los valores de calentamiento se expresan en unidades de (energía)/(masa), entonces las x_i son las fracciones másicas de los componentes del combustible, mientras que si las dimensiones de los valores de calentamiento son (energía)/(mol), entonces las x_i son las fracciones molares.

EJEMPLO 9.6-1 ***Cálculo de un valor de calentamiento***

Un gas natural contiene 85% de metano y 15% de etano por volumen. Los calores de combustión del metano y el etano a 25°C y 1 atm tomando al *vapor* de agua como producto son los siguientes:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(v): \quad \Delta \hat{H}_c^\circ = -802 \text{ kJ/mol}$$
$$C_2H_6(g) + \tfrac{7}{2}\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(v) + 3\,H_2O(v): \quad \Delta \hat{H}_c^\circ = -1428 \text{ kJ/mol}$$

Calcule el valor superior de calentamiento (kJ/g) del gas natural.

SOLUCIÓN Como se desea conocer el valor de calentamiento por masa unitaria del combustible, calculamos primero la composición con la masa como base:

$$1 \text{ mol combustible} \Rightarrow \begin{array}{ll} 0.85 \text{ mol } CH_4 \Rightarrow & 13.6 \text{ g } CH_4 \\ 0.15 \text{ mol } C_2H_6 \Rightarrow & \underline{4.5 \text{ g } C_2H_6} \\ & 18.1 \text{ g total} \end{array}$$

Por tanto,

$$x_{CH_4} = 13.6 \text{ g } CH_4 / 18.1\text{g} = 0.751 \text{ g } CH_4\text{/g combustible}$$
$$x_{C_2H_6} = 1 - x_{CH_4} = 0.249 \text{ g } C_2H_6\text{/g combustible}$$

Los valores superiores de calentamiento de los componentes se calculan a partir de los calores de combustión dados (que son el negativo de los valores inferiores de calentamiento) como sigue:

$$(VSC)_{CH_4} = (VIC)_{CH_4} + n_{H_2O}(\Delta \hat{H}_v)_{H_2O}$$
$$= \left[802 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } CH_4} + \frac{2 \text{ mol } H_2O}{\text{mol } CH_4}\left(44.013 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } H_2O}\right)\right] \frac{1 \text{ mol}}{16.0 \text{ g } CH_4}$$
$$= 55.6 \text{ kJ / g}$$

$$(VSC)_{C_2H_6} = \left[1428 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } C_2H_6} + \frac{3 \text{ mol } H_2O}{\text{mol } C_2H_6}\left(44.013 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } H_2O}\right)\right] \frac{1 \text{ mol}}{30.0 \text{ g } C_2H_6}$$
$$= 52.0 \text{ kJ / g}$$

El valor superior de calentamiento de la mezcla es, según la ecuación 9.6-3,

$$VSC = x_{CH_4}(VSC)_{CH_4} + x_{C_2H_6}(VSC)_{C_2H_6}$$

$$= [(0.751)(55.6) + (0.249)(52.0)] \text{ kJ/g} = \boxed{54.7 \text{ kJ/g}}$$

La sección 27 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1) incluye los valores superiores de calentamiento para sólidos, líquidos y combustibles gaseosos comunes. La tabla 9.6-1 incluye algunos valores representativos. Desde el punto de vista del valor de calentamiento por masa unitaria, es obvio que el hidrógeno es el mejor combustible; sin embargo, no se halla en la naturaleza en cantidades apreciables y el costo actual de producirlo lo hace menos económico que los otros combustibles de la tabla 9.6-1.

Tabla 9.6-1 Valores típicos de calentamiento de combustibles comunes

	Valor superior de calentamiento	
Combustible	kJ/g	Btu/lb$_m$
Madera	17	7700
Carbón suave	23	10,000
Carbón duro	35	15,000
Aceite combustible, gasolina	44	19,000
Gas natural	54	23,000
Hidrógeno	143	61,000

AUTOEVALUACIÓN

1. El calor estándar de la reacción

$$n\text{-}C_4H_{10}(v) + \tfrac{13}{2}O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O(v)$$

es −2658 kJ/mol. ¿Cuál es el valor inferior de calentamiento por mol de vapor de *n*-butano? ¿Y el valor superior de calentamiento?

2. Una mezcla gaseosa contiene 40.0% por peso de H_2(VSC = 143 kJ/g) y 60.0% por peso de CH_4(VSC = 55 kJ/g). Calcule el valor superior de calentamiento de esta mezcla en kJ/g.
3. En 1998 el carbón bituminoso para calefacción doméstica costaba cerca de $150 por tonelada. ¿Cuánto debería costar el gas natural ($/ton) para ser tan económico como el carbón en base ($/Btu)? (Emplee la tabla 9.6-1.)

9.6b Temperatura de flama adiabática

Al quemar un combustible se libera una cantidad considerable de energía. Parte de ésta se transfiere como calor a través de las paredes del reactor y el resto eleva la temperatura de los productos de reacción; entre menos calor se transfiere, mayor es la temperatura del producto. La temperatura más alta posible se alcanza si el reactor es adiabático y toda la energía liberada por la combustión se utiliza para elevar la temperatura de los productos de combustión. Dicha temperatura se denomina **temperatura de flama adiabática**, T_{ad}.

El cálculo de la temperatura de flama adiabática sigue el procedimiento general descrito en la sección 9.5b. Primero se determinan las velocidades de flujo desconocidas de las corrientes mediante balances de materia. Se eligen condiciones de referencia, se estiman las entalpias específicas de los componentes de la alimentación y se expresan las entalpias específicas de los componentes del producto en términos de la temperatura de este último, T_{ad}. Al final, se evalúa $\Delta\dot{H}(T_{ad})$ para el proceso y se sustituye en la ecuación de balance de energía ($\Delta\dot{H} = 0$), de donde se despeja T_{ad}.

Suponga que se queman en su totalidad $\dot{n}_f$ (mol/s) de una especie combustible con calor de combustión $\Delta\hat{H}_c^\circ$ con oxígeno puro o aire en un reactor adiabático continuo. Si los estados de referencia de la ali-

mentación molecular y las especies de producto son los que se usaron para determinar $\Delta\hat{H}_c^\circ$, el cambio de entalpia de la entrada a la salida se determina mediante la ecuación 9.5-2a[9] como

$$\Delta\dot{H} = \dot{n}_f\,\Delta\hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\,\hat{H}_i(T_{ad}) - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\,\hat{H}_i(T_{\text{alimentación}})$$

Como el reactor es adiabático, $\dot{Q} = 0$ en el balance de energía. Si el trabajo de flecha y los cambios de energías potencial y cinética ($\dot{W}_s$, $\Delta\dot{E}_k$, $\Delta\dot{E}_p$) son despreciables en comparación con cada uno de los dos primeros términos de la expresión para $\Delta\dot{H}$, el balance de energía se simplifica a $\Delta\dot{H} = 0$, lo cual a su vez conduce a

$$\sum_{\text{salida}} \dot{n}_i\,\hat{H}_i(T_{ad}) = -\,\dot{n}_f\,\Delta\hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i\,\hat{H}_i(T_{\text{alimentación}}) \qquad \textbf{(9.6-4)}$$

De nuevo, los estados de referencia para determinar las entalpias específicas en esta ecuación deben ser aquellos utilizados para determinar el valor de $\Delta\hat{H}_c^\circ$. Si se emplean los calores de combustión de la tabla B.1, los estados de referencia serían el combustible, los productos de combustión (incluyendo el agua líquida) y las especies inertes a 25°C y 1 atm. El combustible estaría en cualquier estado (sólido, líquido o gaseoso) especificado en la tabla B.1.

Si las fórmulas polinomiales de tercer orden de capacidad calorífica de la tabla B.2 se usan para determinar $\hat{H}_i(T_{ad})$ para cada especie de producto, la ecuación 9.6-4 se transforma en una ecuación polinomial de cuarto orden. Resolver esta ecuación para T_{ad} es fácil con un programa de hoja de cálculo o para resolver ecuaciones. El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento.

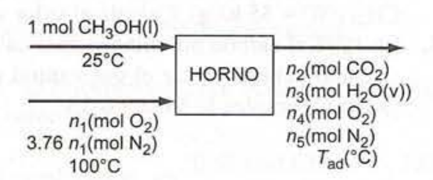
EJEMPLO 9.6-2 ***Cálculo de una temperatura de flama adiabática***

Se quemará metanol líquido con 100% de aire en exceso. El ingeniero que diseña el horno debe calcular la temperatura más alta que tendrán que soportar las paredes del horno para elegir un material de construcción adecuado. Haga este cálculo, suponiendo que el metanol se alimenta a 25°C y el aire entra a 100°C.

SOLUCIÓN ***Base: 1 mol de CH_3OH quemado***

Suponga la combustión total. Por la tabla B.1,

$$CH_3OH(l) + \tfrac{3}{2}\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O(l): \quad \Delta\hat{H}_c^\circ = -726.6 \text{ kJ/mol}$$



Cálculo de las cantidades de los componentes $(n_{O_2})_{\text{teórico}} = 1.50$ mol

$$n_1 = (2)(1.50 \text{ mol}) = 3.00 \text{ mol } O_2 \text{ alimentado}$$

$$\Downarrow$$

$$(3.76 \text{ mol } N_2/\text{mol } O_2)(3.00 \text{ mol } O_2) = 11.28 \text{ mol } N_2 \text{ alimentado}$$

Los balances de materia dan

$$n_2 = 1.00 \text{ mol } CO_2$$
$$n_3 = 2.00 \text{ mol } H_2O$$
$$n_4 = 1.50 \text{ mol } O_2$$
$$n_5 = 11.28 \text{ mol } N_2$$

[9] En la siguiente ecuación utilizamos el hecho de que los valores tabulados de $\Delta\hat{H}_c^\circ$ suponen un coeficiente estequiométrico de 1 para las especies de combustible, de modo que $\dot{n}_f$ puede sustituirse por $\dot{\xi} = \dot{n}_f/|\nu_f|$ en la ecuación 9.5-2a.

Cálculo de las entalpias de los componentes de la alimentación

Referencias: $CH_3OH(l)$, O_2, N_2 a 25°C
CH_3OH(l, 25°C): $\hat{H} = 0$
Aire (100°C): $\hat{H} = 2.191$ kJ/mol (de la tabla B.8)

Evaluación del lado derecho de la ecuación 9.6-4

$$-n_f\Delta H_c^\circ + \sum_{\text{entrada}} n_i\hat{H}_i = -(1.00 \text{ mol } CH_3OH)\left(-726.6\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + (1.00 \text{ mol } CH_3OH)\left(0\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + (14.28 \text{ mol aire}\left(2.191\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$$

$$= 757.9 \text{ kJ}$$

Cálculo de la entalpia de la corriente de producto

Referencias: CO_2(g), O_2(g), N_2(g) y H_2O(l) a 25°C. (Suponga que el agua es líquida, pues éste es el estado para el cual se conoce $\Delta\hat{H}_c^\circ$.)

De la tabla B.2, las capacidades caloríficas de los gases producidos en kJ/(mol·°C) en términos de T(°C) son

$$(C_p)_{CO_2} = 0.03611 + 4.233 \times 10^{-5}T - 2.887 \times 10^{-8}T^2 + 7.464 \times 10^{-12}T^3$$
$$(C_p)_{H_2O(g)} = 0.03346 + 0.688 \times 10^{-5}T + 0.7604 \times 10^{-8}T^2 - 3.593 \times 10^{-12}T^3$$
$$(C_p)_{O_2} = 0.02910 + 1.158 \times 10^{-5}T - 0.6076 \times 10^{-8}T^2 + 1.311 \times 10^{-12}T^3$$
$$(C_p)_{N_2} = 0.02900 + 0.2199 \times 10^{-5}T + 0.5723 \times 10^{-8}T^2 - 2.871 \times 10^{-12}T^3$$

Podríamos integrar cada una de estas fórmulas desde la temperatura de referencia de 25°C hasta la T_{ad} desconocida para obtener expresiones para cada $(\hat{H}_i)_{\text{salida}}$, y después sustituirlas en $\sum_{\text{salida}} n_i\hat{H}_i$; sin embargo, podemos ahorrar algo del tiempo dedicado a los cálculos sumando antes de integrar. Sustituyendo los valores de n_i calculados previamente y las capacidades caloríficas tabuladas, y recordando que para calcular $(\hat{H})_{H_2O(g)}$ primero debemos vaporizar el líquido a 25°C (usando la ecuación 9.6-2a para $\Delta\hat{H}_v$), obtenemos

$$\sum n_iC_{pi} = 0.4378 + 9.826 \times 10^{-5}T + 4.178 \times 10^{-8}T^2 - 30.14 \times 10^{-12}T^3$$

$$\Downarrow$$

$$\sum_{\text{salida}} n_i\hat{H}_i = n_3(\Delta\hat{H}_v)_{H_2O} + \int_{25°C}^{T_{ad}} \left(\sum n_iC_{pi}\right) dT$$
$$= 88.026 + 0.4378T_{ad} + 4.913 \times 10^{-5}T_{ad}^2 + 1.393 \times 10^{-8}T_{ad}^3 - 7.535 \times 10^{-12}T^4{}_{ad} - 11.845$$

$$\Downarrow$$

$$\sum_{\text{salida}} n_i\hat{H}_i = 76.18 + 0.4738T_{ad} + 4.913 \times 10^{-5}T_{ad}^2 + 1.393 \times 10^{-8}T^3{}_{ad} - 7.535 \times 10^{-12}T_{ad}^4$$

Balance de energía

De la ecuación 9.6-4

$$\sum_{\text{salida}} n_i\hat{H}_i = -n_f\ \Delta\hat{H}_c^\circ + \sum_{\text{entrada}} n_i\hat{H}_i = 757.9 \text{ kJ}$$

$$\Downarrow$$

$$7.535 \times 10^{-12}T_{ad}^4 - 1.393 \times 10^{-8}T_{ad}^3 - 4.913 \times 10^{-5}T_{ad}^2 - 0.4738T_{ad} + 681.7 = 0$$

Esta ecuación cuártica puede resolverse con una hoja de cálculo, un programa para resolver ecuaciones o una calculadora programada para resolver ecuaciones polinomiales. La solución es

$$\boxed{T_{ad} = 1256°C}$$

Por tanto, las paredes del horno nunca estarán expuestas a temperaturas mayores de 1256°C, siempre y cuando las propiedades de la alimentación y el aire permanezcan iguales.

La temperatura de flama adiabática es mucho mayor cuando se alimenta al reactor oxígeno puro en vez de aire y alcanza su valor máximo cuando el combustible y el oxígeno se alimentan en proporción estequiométrica.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuál es la temperatura de flama adiabática de un combustible?
2. Suponga que T_{ad} es la temperatura de flama adiabática calculada para una alimentación dada de combustible + aire que se introduce a un horno. Indique dos motivos por los cuales la temperatura real del horno podría ser inferior a T_{ad}.
3. ¿Por qué la temperatura de flama adiabática debe ser mucho mayor para una alimentación de oxígeno puro que para una de aire?

9.6c Inflamabilidad e ignición

En esta sección y en la siguiente, analizamos de manera cualitativa lo que ocurre durante la rápida reacción química entre el oxígeno y un combustible. En el transcurso, damos respuestas a las siguientes preguntas:

1. ¿Qué es una flama? ¿Por qué unas flamas son azules y otras amarillas?
2. Si enciende un cerillo en una mezcla de metano y aire que contiene 10% de CH_4 por volumen, la mezcla se quemará de manera explosiva, pero si contiene 20% de CH_4 nada ocurrirá. ¿Por qué?
3. ¿Qué es una explosión? ¿Qué es el fuerte sonido que escucha cuando algo explota?
4. El hidrógeno y el oxígeno reaccionan de manera explosiva para formar agua; sin embargo, si mezcla ambos gases en un matraz no pasa nada. ¿Por qué?

Hasta ahora sólo hemos considerado las condiciones iniciales y finales en un reactor químico y no el tiempo que tarda en pasar de una a otra. Cuando estudie la **cinética de las reacciones químicas**, aprenderá que la velocidad de una reacción depende en gran medida de la temperatura de reacción; en muchas reacciones, basta un aumento de temperatura de 10°C para duplicar la velocidad.

Suponga que una mezcla de metano y aire que contiene 10 mol% de CH_4 se calienta mediante una fuente de calentamiento central (p. ej., una bobina eléctrica) a presión atmosférica, comenzando a temperatura ambiente. Aunque el metano reacciona con el oxígeno

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

la reacción procede a una velocidad bajísima a temperatura ambiente, y un observador opinaría que no está ocurriendo nada en el reactor.

Al aumentar la temperatura, la velocidad de oxidación de la reacción también se incrementa, y aparecen cantidades medibles de CO_2 y H_2O. No obstante, si la fuente de calor se apaga, la temperatura del reactor vuelve a caer —la velocidad a la cual la reacción genera calor no basta para compensar la velocidad a la cual se pierde calor en la zona de reacción.

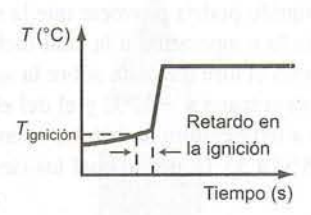
A pesar de esto, si la temperatura en cualquier punto del reactor alcanza cerca de 640°C o más, la velocidad de generación de calor de la reacción excede la velocidad de pérdida de calor en la zona de reacción. Entonces, el gas adyacente a esta zona se calienta por arriba de 640°C, provocando que la zona de reacción rápida se extienda. La temperatura del gas sube con rapidez varios cientos o hasta miles de grados en una fracción de segundo; incluso si se apaga la fuente de calor, la velocidad de generación de calor por la reacción —que ahora ocurre con gran rapidez— basta para mantener al sistema a su alta temperatura hasta que los reactivos se agotan.

La **combustión** se define como una reacción de oxidación rápida a alta temperatura. Lo que sucede en el reactor que acabamos de describir después de que la velocidad de reacción se acelera en forma dramática es una combustión, mientras que la reacción inicial lenta de oxidación entre el metano y el oxígeno para formar CO_2 y H_2O y otras reacciones entre estas especies, como la reacción de formación de formaldehído

$$CH_4 + O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$$

no se clasifican como reacciones de combustión.

El incremento rápido en la velocidad de una reacción de oxidación cuando la mezcla de reacción excede determinada temperatura se llama **ignición**; la temperatura a la cual ocurre este fenómeno es la **temperatura de ignición**, y el tiempo entre el instante en que la mezcla alcanza la temperatura de ignición y el momento de la ignición es el **retardo en la ignición** o el **encendido**. La temperatura y el retardo de la ignición aparecen aquí en una gráfica representativa de la temperatura de una mezcla de combustible que se calienta.



El valor de la temperatura de ignición depende de muchas cosas para un combustible dado, incluyendo la proporción combustible-aire, la presión total del reactor e incluso la geometría del mismo. Para cualquier combustible dado, hay un límite inferior de esta cantidad llamado **temperatura de autoignición**. Algunos valores representativos de esta cantidad para mezclas estequiométricas combustible-aire a 1 atm son 400°C para el H_2, 540°C para el CH_4 y 515°C para el C_2H_6. Los retardos en la ignición duran casi siempre entre 0.1 y 10 s y disminuyen al aumentar la temperatura por arriba de la de autoignición.

En la sección 9.6b se vio que la temperatura más alta que se puede alcanzar en una reacción de combustión —la de flama adiabática— depende de la proporción combustible-aire y establecimos, aunque no probamos, que este límite superior de temperatura es un máximo cuando el combustible y el oxígeno están presentes en proporción estequiométrica. Si la mezcla es **rica** (con exceso de combustible) o **pobre** (con exceso de O_2), la temperatura de flama adiabática disminuye.

Hay dos valores del porcentaje molar de combustible en una mezcla de reacción —el **límite inferior** o **pobre de inflamabilidad** y el **límite superior** o **rico de inflamabilidad**— para los cuales la temperatura de flama adiabática es igual a la temperatura de ignición de la mezcla. *Una mezcla combustible-aire cuya composición caiga fuera de estos límites no podrá encenderse ni explotar, aunque se exponga a una chispa o flama.* El rango de composición entre los dos límites de inflamabilidad se llama **rango explosivo** de la mezcla.

Por ejemplo, el porcentaje estequiométrico de metano en una mezcla metano-aire es 9.5 mol%. (Compruébelo.) Se observa, en forma experimental, que el límite inferior de inflamabilidad aproximado de las mezclas CH_4-aire a 1 atm es 5% de CH_4 y el superior es cercano a 15% de CH_4. De este modo, una mezcla CH_4-aire que contenga de 5% a 15% de CH_4 debe considerarse un riesgo de incendio o explosión, mientras que una mezcla que contenga 3% de CH_4 puede considerarse segura, y otra que contenga 18% de CH_4 también puede considerarse segura, siempre y cuando no se ponga en contacto con oxígeno adicional.

Las tablas de las pp. 26-53 y 26-54 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1) dan listas de los límites de inflamabilidad de numerosas mezclas de hidrocarburos-aire. Los valores dados se aplican *grosso modo* a una temperatura inicial de 25°C y una presión de 1 atm.

EJEMPLO 9.6-3 ***Temperatura de ignición y límites de inflamabilidad***

Se mezclarán gas propano y aire para alimentar un reactor de combustión. La combustión se iniciará con una antorcha de gas. Determine los porcentajes mínimo y máximo de propano en la alimentación al reactor y la temperatura mínima requerida para la flama de la antorcha.

SOLUCIÓN De la tabla 26-10 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1)

$$\text{Mol\% mínimo de } C_3H_8 \text{ para la combustión} = 2.1\%$$

$$\text{Mol\% máximo de } C_3H_8 \text{ para la combustión} = 9.5\%$$

La temperatura de flama de la antorcha debe ser por lo menos tan alta como la temperatura de autoignición de una mezcla de propano-aire que, según la tabla 26-10, es $\boxed{450°C}$.

Si un líquido (o un sólido volátil) se expone al aire, el vapor que se desprende de él podría formar una mezcla combustible con el aire que lo rodea, y una chispa o un cerillo que se encendiera en las cercanías del líquido podría provocar que la mezcla se encendiera o explotara. El **punto de inflamación** de un líquido es la temperatura a la cual dicho líquido desprende suficiente vapor para formar una mezcla inflamable con el aire que está sobre la superficie del líquido. Por ejemplo, el punto de inflamación de la gasolina es cercana a −42°C y el del etanol es 13°C, de modo que estos líquidos constituyen riesgos de incendio a temperatura ambiente, mientras que los puntos de inflamación de los aceites combustibles varían de 38°C a 55°C, por lo cual los riesgos asociados con estos materiales son bastante menores.

AUTOEVALUACIÓN

1. Defina en pocas palabras los siguientes términos: (a) ignición, (b) temperatura de autoignición, (c) retardo de la ignición, (d) límites de inflamabilidad de una mezcla combustible-aire, y (e) punto de inflamación de un líquido.
2. Los límites de inflamabilidad de las mezclas de metano-aire son 5% de CH_4 y 15% de CH_4 a 1 atm, y la temperatura de autoignición es 540°C.
   (a) ¿Qué sucedería si saltara una chispa en una mezcla de metano y aire que contuviera 10% de CH_4? ¿Y en una mezcla con 20% de CH_4?
   (b) Si una mezcla de metano-aire que contuviera 20% de CH_4 se calentara a 700°C, ¿se llevaría a cabo la reacción de combustión? ¿Qué ocurriría si se apagara la fuente de calor?
   (c) Es evidente que el metano puro no está dentro del rango explosivo de las mezclas de metano-aire; sin embargo, si escapa metano puro de un cilindro a una habitación y se enciende un cerillo cerca, se observa una flama que persiste después de retirar el cerillo. ¿A qué se debe esto?

9.6d Flamas y detonaciones

Suponga que hay una mezcla de gas combustible-aire en un tubo de extremo abierto, y que se aplica un cerillo u otra fuente de ignición a uno de los extremos. La mezcla de gas en este extremo se calienta y finalmente se enciende. El intenso calor generado por la reacción de combustión eleva la especie química formada durante la reacción a estados de energía altos. Cuando estas especies regresan a estados de energía menores y parte de la energía que pierden se desprende en forma de luz el resultado es una **flama** visible que acompaña a la combustión.

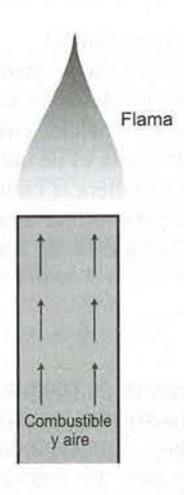
Al principio la flama está en el extremo del tubo que se encendió. No obstante, el calor de combustión lleva con rapidez el gas adyacente sin quemar a su punto de ignición, provocando que la flama "viaje" hacia el otro extremo del tubo. En cierto momento, el tubo tiene la siguiente apariencia:



El frente de la flama se desplaza en dirección de los gases sin quemar a la velocidad llamada **velocidad de flama**, la cual en general tiene un valor de 0.3 a 1 m/s. El valor exacto de la velocidad de fla-

ma depende de numerosos factores, incluyendo el tipo de combustible, la proporción combustible/aire, la temperatura y la presión iniciales de los gases sin quemar, y la geometría de la cámara de combustión.

Ahora suponga que en lugar de encontrarse estacionaria en el tubo, la mezcla de combustión se alimenta de manera continua a la parte inferior (como en un mechero de Bunsen), y la parte superior está encendida. Si la velocidad a la cual los gases salen del tubo es igual a la velocidad a la cual viajaría la flama hacia abajo en un gas estacionario, se obtiene una **flama estacionaria** en la parte superior. La pared del tubo disminuye la velocidad de flama, de modo que ésta arde en un extremo pero no penetra al tubo.



Si se incrementa la velocidad de flujo del gas, también aumentan el tamaño de la flama y la velocidad de generación de calor, pues se quema una mayor cantidad de gas. Sin embargo, una vez que la velocidad de flujo alcanza cierto valor crítico, la flama ya no puede regresar con la misma rapidez con la cual se aleja la región de combustión del quemador. Los gases en la región de combustión se diluyen cada vez más con el aire, hasta que al final la región se encuentra fuera de los límites de inflamabilidad y el fuego se extingue literalmente.

Por otra parte, si se reduce la velocidad de flujo de gas al tubo quemador, la velocidad de gas en el tubo puede hacerse menor a la velocidad de propagación de flama en el tubo. El resultado es un **retorno** (retrogresión) de la flama —ésta regresa por el tubo hacia la fuente de combustible—. La retrogresión es peligrosa en extremo, y cualquier sistema de flujo que incluya gases combustibles debe diseñarse para garantizar que la velocidad de flujo permanezca por arriba de la de propagación de flama.

Cuando se lleva a cabo la combustión de una mezcla bien combinada de aire y combustible, este último reacciona rápidamente con el oxígeno para formar diversas especies intermedias inestables (como átomos de oxígeno e hidrógeno y radicales OH y H_2O), las cuales pasan entonces por una serie de mecanismos en cadena complicados para formar CO_2 y H_2O. Algunas de estas especies experimentan transiciones que las hacen emitir radiaciones cuya longitud de onda cae dentro de la región azul del espectro visible y, como resultado, la flama se ve azul.

Por otra parte, cuando el combustible y el aire no están bien mezclados (como cuando se quema un hidrocarburo gaseoso puro conforme emerge de una chimenea y se mezcla con el aire atmosférico), la combustión procede con relativa lentitud y parte del combustible de hidrocarburo se descompone para formar carbono e hidrógeno elementales antes de que se dé la oxidación. El calor de reacción es suficiente para elevar la temperatura hasta un punto donde las partículas de carbón brillan en forma incandescente. El resultado es una flama amarilla.

Por último, suponga que la ignición del gas se realiza en un espacio total o parcialmente confinado. El amplio incremento de temperatura en la región de la combustión provoca una rápida acumulación de presión en esta región. Si la combustión es lo bastante rápida y el calor de reacción es lo bastante elevado, puede producirse una **detonación** en la cual un frente de alta presión muy bien definido u **onda de choque**, viaja por el gas a una velocidad muy superior a la de propagación de la flama. La onda de choque comprime y enciende el gas con rapidez al pasar, dando la apariencia de una combustión instantánea.

Incluso después de que la reacción de combustión que dio origen a la detonación consume todo el combustible disponible, la onda de choque puede persistir por grandes distancias, llevando consigo considerable energía. Hasta la energía de una pequeña onda de choque basta para hacer vibrar los tímpanos de cualquiera que esté cerca del sitio de la detonación, produciendo el "*bang*" que siempre acompaña a una explosión. La energía de una onda de choque grande puede ser suficiente para demoler una ciudad.

AUTOEVALUACIÓN Suponga que lo invitaron a dar una conferencia en la feria científica de una secundaria y le plantean las siguientes preguntas. ¿Cómo las respondería en términos comprensibles para un niño inteligente de 14 años?

1. ¿Qué es una flama?
2. ¿Qué es una flama amarilla? ¿Y una flama azul?
3. ¿Qué es una detonación? ¿Qué es el fuerte ruido que se escucha cuando algo explota? ¿Qué derrumba los edificios cuando se utiliza dinamita? ¿Cómo funciona una pistola?
4. (Esta pregunta es de uno de los maestros de ciencias, que considera que debieron haberle pedido a *él* que diera la conferencia.) Dice que el hidrógeno y el oxígeno reaccionan de manera explosiva para formar agua. ¿Por qué puedo mezclar hidrógeno y oxígeno en un matraz y nada ocurre? (*Sugerencia:* lea de nuevo el principio de la sección 9.6c.)

9.7 RESUMEN

Los grandes cambios de energía interna y entalpia a menudo están asociados con las reacciones químicas y conducen a grandes requerimientos de transferencia de calor (calentamiento o enfriamiento) en los reactores químicos. Este capítulo describe métodos para calcular $\Delta\dot{H}$ para sistemas de reacción abiertos y ΔU y ΔH para sistemas cerrados. Una vez que se determina la cantidad adecuada, puede sustituirse en el balance de energía para determinar la transferencia de calor necesaria.

- El **calor de reacción** (o **entalpia de reacción**), $\Delta\hat{H}_r(T, P)$, es el cambio de entalpia cuando las cantidades estequiométricas de reactivos a temperatura T y presión P se consumen en su totalidad para formar productos a las mismas temperatura y presión. El calor **de reacción estándar** $\Delta\hat{H}_r^\circ$, es el calor de reacción a temperatura y presión específicas, que en este libro son 25°C y 1 atm. A presiones de bajas a moderadas, el calor de reacción es casi independiente de P.

  Por ejemplo, el calor de reacción estándar para la combustión completa del metano es

  $$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -890.3\ \text{kJ/mol}$$

  lo cual significa que 1 g-mol de metano gaseoso y 2 g-mol de oxígeno gaseoso a 25°C y 1 atm reaccionan en su totalidad para formar 1 g-mol de dióxido de carbono gaseoso y 2 g-mol de agua líquida y los productos se regresan a 25°C y 1 atm; el cambio neto de entalpia sería $\Delta H = -890.3$ kJ. Si el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$, 890.3 kJ de calor tendrían que eliminarse del reactor para mantener los productos a 25°C.
- Si $\Delta\hat{H}_r(T, P) < 0$, la reacción es **exotérmica** a T y P: se requiere menos energía para romper los enlaces que mantienen juntas a las moléculas del reactivo de la que se libera cuando se forman los enlaces de producto, dando como resultado una liberación neta de energía a medida que procede la reacción. Esta energía puede transferirse desde el reactor como calor o utilizarse para elevar la temperatura de la mezcla de reacción.
- De manera similar, si $\Delta\hat{H}_r(T, P) > 0$, la reacción es **endotérmica**: se requiere más energía para romper los enlaces de reactivo de la que se libera cuando se forman los enlaces de producto, conduciendo a una absorción neta de energía a medida que la reacción se realiza. A menos que se aporte esta energía al reactor como calor, la temperatura de la mezcla disminuye.
- Siempre que los reactivos y productos gaseosos se comporten de manera ideal y los volúmenes específicos de los reactivos líquidos y sólidos y de los productos sean despreciables en comparación con los volúmenes específicos de los gases, es posible calcular la **energía interna de reacción** mediante la ecuación 9.5-1. (Esta cantidad se requiere para hacer balances de energía en reactores intermitentes de volumen constante.)
- Según la **ley de Hess**, si es posible obtener la ecuación estequiométrica para una reacción como combinación lineal de las ecuaciones de otras reacciones (es decir, sumando y restando dichas ecuacio-

nes), se puede calcular el calor de la primera reacción como la misma combinación lineal de los calores de las otras reacciones.

- El **calor estándar de formación** de una especie, $\Delta\hat{H}_f^\circ$, es el calor de la reacción en la cual se forma un mol de la especie a partir de sus especies elementales constitutivas en sus estados naturales a 25°C y 1 atm. La tabla B.1 da los calores estándar de formación de muchas especies.
- Una consecuencia de la ley de Hess es la posibilidad de calcular el calor estándar de cualquier reacción como

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = \sum \nu_i \, \Delta\hat{H}_{fi}^\circ$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie de reactivo o producto i (es positivo para los productos y negativo para los reactivos), y $\Delta\hat{H}_{fi}^\circ$ es el calor estándar de formación de esa especie.

- El **calor estándar de combustión** de una especie, $\Delta\hat{H}_c^\circ$, es el calor de la reacción con el cual un mol de la especie se quema por completo para formar productos en estados especificados. La tabla B.1 da los calores estándar de combustión de numerosas especies, suponiendo que los productos de combustión son CO_2, $H_2O(l)$ y SO_2 para especies que contienen azufre, y N_2 para especies que contienen nitrógeno. Una consecuencia de la ley de Hess es que el calor estándar de cualquier reacción que incluya sólo al oxígeno y especies combustibles puede calcularse como:

$$\Delta\hat{H}_r^\circ = -\sum \nu_i \, \Delta\hat{H}_{ci}^\circ$$

Como antes, ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i.

- Al llevar a cabo balances de energía en procesos químicos reactivos, se pueden seguir dos procedimientos para calcular $\Delta\dot{H}$ (o ΔH o ΔU) que difieren en la elección de estados de referencia para el cálculo de entalpia o energía interna. En el **método del calor de reacción**, las referencias son las especies de reactivos y producto a 25°C y 1 atm en las fases (sólida, líquida o gaseosa) para las cuales se conoce el calor de reacción. En el **método del calor de formación**, las referencias son las especies elementales que constituyen las especies de reactivos y productos [p. ej., $C(s)$, $O_2(g)$, $H_2(g)$, etcétera] a 25°C y 1 atm. En ambos métodos se pueden elegir por conveniencia estados de referencia para especies no reactivas, como se hizo en los procesos no reactivos de los capítulos 7 y 8.
- El método del calor de reacción puede ser un poco más fácil cuando sólo ocurre una reacción y se conoce el calor de reacción. Al emplear este método, la entalpia específica de cada especie en todas las corrientes de alimentación o producto se calcula eligiendo una trayectoria de proceso desde el estado de referencia hasta el estado de proceso, calculando $\Delta\hat{H}$ para cada paso de calentamiento y enfriamiento y en cada cambio de fase en la trayectoria, y sumando las entalpias de los pasos. Una vez calculadas las entalpias específicas para todas las especies en todos sus estados de entrada y salida, se estima $\Delta\dot{H}$ para un proceso continuo como:

$$\Delta\dot{H} = \xi \, \Delta\hat{H}_r^\circ + \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

En esta ecuación, ξ es el grado de avance de la reacción (determinado mediante la ecuación 9.1-3), $\dot{n}_i$ y $\hat{H}_i$ son, respectivamente, la velocidad de flujo molar y la entalpia específica de una especie de proceso en una corriente de entrada o salida; y las sumatorias se efectúan sobre todas las especies en todos sus estados de entrada y salida. Una vez que se calcula $\Delta\dot{H}$ se sustituye en el balance de energía del sistema abierto, de donde se despeja $\dot{Q}$ o cualquier otra variable desconocida.[10]

- El método de calor de formación por lo general es más sencillo cuando hay reacciones múltiples. Cuando se usa este método, se calcula la entalpia específica de la especie en la corriente de alimentación o de producto eligiendo una trayectoria para el proceso a partir del estado de referencia de los elementos ($\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_f^\circ$); evaluando $\Delta\hat{H}$ para cada paso subsecuente de calentamiento y enfriamiento y cada cambio de fase de la trayectoria; y sumando las entalpias para los pasos (incluyendo el de

[10] Si el sistema en cuestión es un sistema cerrado a presión constante, se eliminarían los puntos sobre las variables de las fórmulas anteriores y si el sistema es cerrado a volumen constante, U reemplazaría a H.

formación). Una vez calculadas las entalpias específicas para todas las especies en todos sus estados de entrada y salida, se calcula $\Delta \dot{H}$ para el sistema abierto como sigue:

$$\Delta \dot{H} = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Como antes, se toman sumatorias de todas las especies en todos los estados de entrada y salida. Una vez calculada, $\Delta \dot{H}$ se sustituye en el balance de energía del sistema abierto, del cual se despeja $\dot{Q}$ o cualquier otra variable desconocida (vea nota de pie de página 10).

- A veces se especifican las condiciones de alimentación y la entrada de calor al reactor (como en uno adiabático) y se determina la temperatura de salida, T_{salida}. El procedimiento consiste en derivar expresiones para las entalpias específicas de las especies de salida del reactor en términos de T_{salida}; sustituir estas expresiones en la sumatoria $\sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i$ en la expresión para $\Delta \dot{H}$; sustituir a su vez $\Delta \dot{H}(T_{\text{salida}})$ en el balance de energía, y resolver la ecuación resultante para T_{salida}.
- El **calor estándar de formación de una solución líquida** es la suma del calor estándar de formación del soluto y el calor estándar de solución calculado por los métodos de la sección 8.5. El calor estándar de una reacción que incluye soluciones puede determinarse como la suma ponderada de los calores de formación de reactivos y productos (incluyendo las soluciones), utilizando como factores de ponderación los coeficientes estequiométricos (positivos para los productos y negativos para los reactivos). Es posible escribir un balance de energía para un reactor en el cual las soluciones reaccionen o se formen tomando como referencias las soluciones de alimentación y de producto a 25°C y 1 atm y utilizando el método del calor de reacción.
- La **combustión** es una reacción rápida a alta temperatura entre un combustible y el oxígeno. El **valor superior de calentamiento** de un combustible es el negativo del calor estándar de combustión de dicho combustible $(-\Delta \hat{H}_c^\circ)$ considerando al $H_2O(l)$ como producto de combustión, y el **valor inferior de calentamiento** es el negativo del calor estándar de combustión basado en el $H_2O(v)$ como producto. La ecuación 9.6-1 da la relación entre ambos valores de calentamiento.
- La **temperatura de flama adiabática** de un combustible es la temperatura que se alcanzaría si el combustible se quemara en una cámara de combustión adiabática y toda la energía liberada se utilizara para elevar la temperatura de los productos de reacción (lo opuesto a ser absorbido por o transferido a través de la pared del reactor).
- Cuando la temperatura de una mezcla combustible excede determinado valor, tras un breve retardo la velocidad de la reacción y la temperatura de la misma aumentan con suma rapidez. Este fenómeno se denomina **ignición**, y el tiempo transcurrido después de alcanzar $T_{\text{ignición}}$ y antes del aumento drástico de temperatura se llama **retardo en la ignición**. La temperatura más baja a la cual puede producirse la ignición en un combustible es la **temperatura de autoignición** de éste.
- Si el porcentaje molar de un combustible en una mezcla combustible-aire cae por debajo de cierto valor (el **límite inferior de inflamabilidad**) o por arriba de otro valor (el **límite superior de inflamabilidad**), la mezcla no se encenderá ni explotará aunque se exponga a una flama o chispa. El rango de composición entre los límites de inflamabilidad se denomina **rango explosivo** de la mezcla.

PROBLEMAS

9.1. El calor estándar de la reacción

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

es

$$\Delta \hat{H}_r^\circ = -904.7 \text{ kJ/mol}$$

(a) Explique brevemente lo que esto significa. Su explicación puede tener la forma "Cuando ______ (especifique las cantidades de las especies reactivas y sus estados físicos) reaccionan para formar _______ (cantidades de especies de productos y sus estados físicos), el cambio de entalpia es _______."

(b) Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica a 25°C. ¿Tendría que calentar o enfriar el reactor para mantener la temperatura constante? ¿Qué ocurriría con la temperatura si el reactor fuera adiabático? ¿Qué puede inferir sobre la energía requerida para romper los enlaces moleculares de los reactivos y aquélla liberada cuando se forman los enlaces de los productos?

(c) ¿Qué valor tiene $\Delta\hat{H}_r^\circ$ para

$$2\ NH_3(g) + \frac{5}{2}\ O_2 \rightarrow 2\ NO(g) + 3\ H_2O(g)?$$

(d) ¿Qué valor tiene $\Delta\hat{H}_r^\circ$ para

$$NO(g) + \frac{3}{2}\ H_2O(g) \rightarrow NH_3(g) + \frac{5}{4}\ O_2?$$

(e) Estime el cambio de entalpia asociado con el consumo de 340 g NH_3/s si reactivos y productos están a 25°C. (Vea el ejemplo 9.1-1.) ¿Qué supuso acerca de la presión del reactor? (No es necesario inferir que es igual a 1 atm.)

(f) Los valores para $\Delta\hat{H}_r^\circ$ que se dan en este problema se aplican al vapor de agua a 25°C y 1 atm, y sin embargo el punto de ebullición normal del agua es 100°C. ¿Puede existir el agua como vapor a 25°C y presión total de 1 atm? Explique su respuesta.

9.2. El calor estándar de reacción para la combustión del *n*-nonano líquido para formar CO_2 y agua líquida a 25°C y 1 atm es $\Delta\hat{H}_r^\circ = -6124$ kJ/mol.

(a) Explique en forma breve el significado de lo anterior. Su explicación puede tomar la forma "Cuando _______ (especifique las cantidades de especies reactivas y sus estados físicos) reaccionan para formar _______ (cantidades de las especies de productos y sus estados físicos), el cambio en entalpia es _______".

(b) Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica a 25°C. ¿Será necesario calentar o enfriar el reactor para mantener la temperatura constante? ¿Qué ocurriría con la temperatura si el reactor fuera adiabático? ¿Qué se puede inferir sobre la energía necesaria para romper los enlaces moleculares de los reactivos y la que se libera cuando se forman los enlaces del producto?

(c) Si se consumen 25.0 mol/s de nonano líquido y reactivos y productos se encuentran todos a 25°C, estime la velocidad necesaria de entrada o salida de calor (especifique cuál) en kilowatts, suponiendo que $\dot{Q} = \Delta\dot{H}$ para el proceso. ¿Qué otra cosa supuso sobre la presión del reactor en sus cálculos? (No es necesario suponer que es igual a 1 atm.)

(d) El calor estándar de combustión del *vapor* de *n*-nonano es $\Delta\hat{H}_r^\circ = -6171$ kJ/mol. ¿Qué importancia física tiene la diferencia de 47 kJ/mol entre este calor de combustión y el que se da antes?

(e) El valor de $\Delta\hat{H}_r^\circ$ que se da en el inciso (d) es aplicable al vapor de *n*-nonano a 25°C y 1 atm, y aun así el punto de ebullición normal de este compuesto es 150.6°C. ¿Puede existir el *n*-nonano como vapor a 25°C y una presión total de 1 atm? Explique su respuesta.

9.3. El calor estándar de la reacción de combustión del *n*-hexano líquido para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, con todos los reactivos y productos a 77°F y 1 atm, es $\Delta\hat{H}_r^\circ = -1.791 \times 10^6$ Btu/lb-mol. El calor de vaporización del hexano a 77°F es 13,550 Btu/lb-mol y el del agua es 18,934 Btu/lb-mol.

(a) Diga si la reacción es exotérmica o endotérmica a 77°F. ¿Necesita calentar o enfriar el reactor para mantener constante la temperatura? ¿Qué pasaría con la temperatura si el reactor fuera adiabático? ¿Qué puede inferir sobre la energía necesaria para romper los enlaces moleculares de los reactivos y la que se libera al formarse los enlaces del producto?

(b) Use los datos dados para calcular $\Delta\hat{H}_r^\circ$ (Btu/lb-mol) en la combustión del vapor de *n*-hexano para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.

(c) Si $\dot{Q} = \Delta\dot{H}$, ¿a qué velocidad en Btu/s se absorbe o libera calor (indique cuál) si se consumen 120 lb_m/s de O_2 en la combustión de vapor de hexano, el producto es vapor de agua y los reactivos y productos están todos a 77°F?

9.4. El calor estándar de la reacción

$$CaC_2(s) + 5\ H_2O(l) \rightarrow CaO(s) + 2\ CO_2(g) + 5H_2(g)$$

es $\Delta\hat{H}_r^\circ = +69.36$ kJ/mol.

(a) Diga si la reacción será exotérmica o endotérmica a 25°C. ¿Necesita calentar o enfriar el reactor para mantener constante la temperatura? ¿Qué ocurriría con la temperatura si el reactor fuera adiabático? ¿Qué puede inferir sobre la energía requerida para romper los enlaces moleculares de los reactivos y la que se libera cuando se forman los enlaces de producto?

(b) Calcule $\Delta\hat{U}_r^\circ$ para esta reacción. (Vea el ejemplo 9.1-2.) Explique brevemente el significado físico del valor calculado.

(c) Suponga que carga 150.0 g de CaC_2 y agua líquida en un recipiente rígido a 25°C, lo calienta hasta que el carburo de calcio reacciona en su totalidad, y enfría los productos de nuevo hasta 25°C, condensando casi toda el agua sin consumir. Escriba y simplifique la ecuación de balance de energía para este sistema cerrado de volumen constante y utilícela para determinar la cantidad neta de calor (kJ) que se debe transferir a o desde el reactor (indique qué sucede).

9.5. Use la ley de Hess para calcular el calor estándar de la reacción de desplazamiento agua-gas

$$CO(g) + H_2O(v) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

para cada uno de los dos conjuntos de datos que se dan aquí:

(a) $CO(g) + H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$: $\Delta\hat{H}_r^\circ = +1226$ Btu/lb-mol
$H_2O(l) \rightarrow H_2O(v)$: $\Delta\hat{H}_v = +18{,}935$ Btu/lb-mol

(b) $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$: $\Delta\hat{H}_r^\circ = -121{,}740$ Btu/lb-mol
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(v)$: $\Delta\hat{H}_r^\circ = -104{,}040$ Btu/lb-mol

9.6. El formaldehído puede producirse en la reacción entre metanol y oxígeno:

$$2\,CH_3OH(l) + O_2(g) \rightarrow 2\,HCHO(g) + 2\,H_2O(l): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -326.2 \text{ kJ/mol}$$

El calor estándar de combustión del hidrógeno es

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

(a) Utilice estos calores de reacción y la ley de Hess para determinar el calor estándar de la descomposición directa de metanol para formar formaldehído:

$$CH_3OH(l) \rightarrow HCHO(g) + H_2(g)$$

(b) Explique por qué tendría mayores probabilidades de usar el método del inciso (a) para determinar el calor de la reacción de descomposición del metanol en forma experimental en vez de llevar a cabo la reacción de descomposición y medir $\Delta\hat{H}_r^\circ$ de manera directa.

9.7. Emplee los calores de formación tabulados (tabla B.1) para determinar los calores estándar de las siguientes reacciones en kJ/mol, igualando a uno el coeficiente estequiométrico del primer reactivo de cada reacción.

(a) Reacción de nitrógeno + oxígeno para formar óxido nítrico (NO).

(b) El *n*-pentano gaseoso + oxígeno reaccionan para formar monóxido de carbono + agua líquida.

(c) Reacción de *n*-hexano líquido + oxígeno para formar dióxido de carbono + vapor de agua. Tras efectuar los cálculos, escriba las ecuaciones estequiométricas para la formación de las especies de reactivos y productos, luego utilice la ley de Hess para derivar la fórmula usada para calcular $\Delta\hat{H}_r^\circ$.

(d) Reacción de sulfato de sodio líquido + monóxido de carbono para formar sulfuro de sodio líquido + dióxido de carbono. (Observe que la tabla B.1 sólo presenta los calores de formación de las sales de sodio sólidas. Para estimar el calor de reacción necesario también necesitará emplear los calores de fusión tabulados.)

9.8. El tricloroetileno, un solvente desengrasante de uso extenso en partes de maquinaria, se produce en una secuencia de reacción de dos pasos. Primero se clora el etileno para dar tetracloroetano, el cual se somete a deshidrocloración para formar tricloroetileno:

$$C_2H_4(g) + 2\,Cl_2(g) \rightarrow C_2H_2Cl_4(l) + H_2(g): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -385.76 \text{ kJ/mol}$$

$$C_2H_2Cl_4(l) \rightarrow C_2HCl_3(l) + HCl(g)$$

El calor estándar de formación del tricloroetileno líquido es −276.2 kJ/mol.

(a) Aplique los datos dados y los calores de formación estándar tabulados del etileno y el cloruro de hidrógeno para calcular el calor estándar de formación del tetracloroetano y el calor estándar de la segunda reacción.

(b) Utilice la ley de Hess para calcular el calor estándar de la reacción

$$C_2H_4(g) + 2\,Cl_2(g) \rightarrow C_2HCl_3(l) + H_2(g) + HCl(g)$$

(c) Si 300 mol/h de $C_2HCl_3(l)$ se producen en la reacción del inciso (b) y reactivos y productos están todos a 25°C y 1 atm, ¿cuánto calor se desprende o absorbe en el proceso? (Suponga que $\dot{Q} = \Delta\dot{H}$.)

9.9. La tabla B.1 muestra que el calor estándar de combustión del acetileno es −1299.6 kJ/mol.

(a) En sus propias palabras, explique en forma breve lo que esto significa. (Su explicación debe mencionar los estados de referencia empleados para definir los calores de combustión tabulados.)

(b) Use los calores de formación tabulados para verificar el valor dado de $\Delta\hat{H}_c^\circ$.

(c) Calcule el calor estándar de la reacción de hidrogenación del acetileno

$$C_2H_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

empleando (i) los calores de formación tabulados, y (ii) los calores de combustión tabulados (ecuación 9.4-1).

(d) Escriba las ecuaciones estequiométricas para las reacciones de combustión de acetileno, hidrógeno y etano, y utilice la ley de Hess para derivar la fórmula que usó en el inciso (c-ii).

9.10. El calor estándar de combustión ($\Delta\hat{H}_c^\circ$) del 2,3,3-trimetilpentano líquido [C_8H_{18}] se reporta en una tabla de propiedades físicas como -4850 kJ/mol. Una nota de pie de página indica que la temperatura de referencia para el valor reportado es 25°C y los supuestos productos de combustión son $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.

(a) Explique en forma breve, y en sus propias palabras, el significado de todo esto.

(b) Se duda de la exactitud del valor reportado, y le piden que determine el calor de combustión de manera experimental. Quema 2.010 gramos del hidrocarburo con oxígeno puro en un calorímetro de volumen constante y determina que el calor neto liberado cuando reactivos y productos [$CO_2(g)$ y $H_2O(g)$] están a 25°C es suficiente para elevar en 21.34°C la temperatura de 1.00 kg de agua líquida. Escriba un balance de energía para demostrar que el calor liberado en el calorímetro es igual a $n_{C_8H_{18}}\,\Delta\hat{U}_c^\circ$, y calcule $\Delta\hat{U}_c^\circ$ (kJ/mol). Después, calcule $\Delta\hat{H}_c^\circ$. (Vea el ejemplo 9.1-2.) ¿En qué porcentaje del valor medido difiere el valor tabulado del medido?

(c) Emplee el resultado del inciso (b) para estimar $\Delta\hat{H}_f^\circ$ para el 2,3,3-trimetilpentano. ¿Por qué hay mayores probabilidades de que el calor de formación del 2,3,3-trimetilpentano se determinara de este modo en lugar de directamente a partir de la reacción de formación?

9.11. El *n*-butano se convierte en isobutano en un reactor continuo de isomerización que opera a temperatura constante de 149°C. La alimentación al reactor contiene 93 mol% de *n*-butano, 5% de isobutano y 2% de HCl a 149°C, y se logra transformar 40% del *n*-butano.

(a) Tomando como base 1 mol de gas alimentado, calcule los moles de cada componente de las mezclas de alimentación y producto y el grado de avance de la reacción, ξ(mol).

(b) Calcule el calor estándar de la reacción de isomerización (kJ/mol). Después, tomando como referencias las especies de alimentación y producto a 25°C, prepare una tabla de entalpias de entrada-salida y calcule y escriba las cantidades de los componentes (mol) y sus entalpias específicas (kJ/mol). (Vea el ejemplo 9.5-1.)

(c) Calcule la velocidad de transferencia de calor necesaria (en kJ) hacia o desde el reactor (especificando qué ocurre). Después determine la velocidad requerida de transferencia de calor (kW) para una alimentación de 325 mol/h al reactor.

(d) Emplee los resultados calculados para determinar el calor de la reacción de isomerización a 149°C, $\Delta\hat{H}_r$ (149°C)(kJ/mol).

9.12. En la producción de muchos dispositivos microelectrónicos se usan procesos de **deposición química de vapores** (DQV) para depositar películas delgadas y excepcionalmente uniformes de dióxido de silicio sobre obleas de silicio. Cierto proceso DQV implica la reacción entre silano y oxígeno a presión muy baja:

$$SiH_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2(g)$$

El gas de alimentación, que contiene oxígeno y silano en una proporción de 8.00 mol O_2/mol SiH_4, entra al reactor a 298 K y 3.00 torr absoluta. Los productos de reacción emergen a 1375 K y 3.00 torr absoluta. Casi todo el silano de la alimentación se consume.

(a) Tomando como base 1 m^3 de gas de alimentación, calcule los moles de cada componente en las mezclas de alimentación y producto y el grado de avance de la reacción, ξ(mol).

(b) Calcule el calor estándar de la reacción de oxidación del silano (kJ/mol). Después, tomando las especies de la alimentación y el producto a 298 K (25°C) como referencias, prepare una tabla de entalpias de entrada-salida y calcule y anote las cantidades de los componentes (mol) y las entalpias específicas (kJ/mol). (Vea el ejemplo 9.5-1.)

Datos

$(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{SiH_4(g)} = -61.9$ kJ/mol, $(\Delta\hat{H}_f^\circ)_{SiO_2(s)} = -851$ kJ/mol

$(C_p)_{SiH_4(g)}$ [kJ/(mol·K)] $= 0.01118 + 12.2 \times 10^{-5}T - 5.548 \times 10^{-8}T^2 + 6.84 \times 10^{-12}T^3$

$(C_p)_{SiO_2(s)}$[kJ/(mol·K)] $= 0.04548 + 3.646 \times 10^{-5}T - 1.009 \times 10^3/T^2$

Las temperaturas en las fórmulas para C_p se dan en Kelvin.

(c) Calcule el calor (kJ) que debe transferirse hacia o desde el reactor (especifique qué ocurre). Luego, determine la velocidad requerida de transferencia de calor (kW) para una alimentación de 27.5 m^3/h al reactor.

9.13. La producción de la mayor parte del acero que se fabrica en Estados Unidos se inicia con la reducción de mineral de hematita (principalmente óxido férrico) con coque (carbón) en altos hornos para obtener hierro en lingotes. La reacción básica es

$$Fe_2O_3(s) + 3\,C(s) \rightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO(g): \quad \Delta\hat{H}_r(77°F) = 2.111 \times 10^5 \text{ Btu/lb-mol}$$

Suponga que se alimentan cantidades estequiométricas de óxido férrico y carbón a 77°C, que la reacción es total y el hierro emerge como líquido a 2800°F, y que el CO sale a 570°F. Haga los siguientes cálculos, tomando como base 1 tonelada de hierro producido.

(a) Dibuje y marque un diagrama de flujo y realice todos los cálculos de balance de materia necesarios para determinar las cantidades (lb-mol) de cada componente en las corrientes de alimentación y producto.

(b) Tomando las especies de reactivos y productos en sus estados normales a 77°F como referencias, prepare una tabla de entalpias de entrada-salida, y calcule y anote todas las entalpias específicas desconocidas de los componentes (Btu/lb-mol). Use los siguientes datos de propiedades físicas del hierro:

$$\text{Fe(s):} \quad C_p[\text{Btu/(lb-mol·°F)}] = 5.90 + 1.50 \times 10^{-3}\,T(°F)$$

$$T_m = 2794°F,\ \Delta\hat{H}_m(T_m) = 6496 \text{ Btu/lb-mol}$$

$$\text{Fe(l):} \quad C_p[\text{Btu/(lb-mol·°F)}] = 8.15$$

(c) Estime los requerimientos de calor del horno (Btu/ton de Fe producido).

(d) Señale las suposiciones que indican que el valor calculado en el inciso (b) sólo es una aproximación del requerimiento de calor del horno. (Una está relacionada con la presión del reactor.)

9.14. El heptano normal se deshidrocicliza a tolueno en una reacción continua en fase vapor:

$$C_7H_{16} \rightarrow C_6H_5CH_3 + 4\,H_2$$

Se alimenta heptano puro a 400°C al reactor. Éste opera en forma isotérmica a 400°C y la reacción es completa.

(a) Tomando como base 1 mol de heptano alimentado, dibuje y marque el diagrama de flujo.

(b) Tomando como referencia las especies elementales [C(s), H_2(g)] a 25°C, prepare y llene la tabla de entalpias de entrada-salida. (Vea el ejemplo 9.5-2.)

(c) Calcule la transferencia de calor necesaria desde o hacia el reactor (especifique qué ocurre) en kJ.

(d) ¿Cuál es el calor de la reacción de deshidrociclización del heptano ($\Delta\hat{H}_r$) a 400°C y 1 atm?

9.15. La descomposición térmica del éter dimetílico

$$(CH_3)_2O(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

se llevará a cabo en un reactor isotérmico de laboratorio de 2.00 litros a 600°C. El reactor se carga con éter dimetílico puro a presión de 350 torr. Cerca de 2 horas después, la presión del reactor es 875 torr.

(a) Diga si la reacción es completa al final del periodo de 2 horas. Si no lo es, ¿qué porcentaje de éter dimetílico se descompuso?

(b) Tomando como referencias las especies elementales [C(s), H_2(g), O_2(g)] a 25°C, prepare y llene una tabla de entalpias de entrada-salida. (Vea el ejemplo 9.5-2.) Emplee los datos tabulados para metano, hidrógeno y monóxido de carbono, y los siguientes datos para el éter dimetílico:

$$\Delta\hat{H}_f^\circ = -180.16 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p[\text{J/(mol·K)}] = 26.86 + 0.1659T - 4.179 \times 10^{-5}T^2 \ (T \text{ en Kelvin})$$

(c) Calcule $\Delta\hat{H}_r$(600°C) y $\Delta\hat{U}_r$(600°C) para la reacción de descomposición del éter dimetílico.

(d) ¿Cuánto calor (kJ) se transfirió hacia o desde el reactor (especifique qué sucede) durante el periodo de 2 horas de reacción?

9.16. Se oxida dióxido de azufre a trióxido de azufre en el pequeño reactor de una planta piloto. El SO_2 y 100% en exceso de aire se alimentan al reactor a 450°C. La reacción procede hasta un 65% de conversión de SO_2 y los productos emergen del reactor a 550°C. La velocidad de producción del SO_3 es 1.00×10^2 kg/min. El reactor está rodeado por una camisa de enfriamiento a la cual se alimenta agua a 25°C.

(a) Calcule las velocidades de alimentación (metros cúbicos estándar por segundo) de las corrientes de alimentación de SO_2 y aire y el grado de avance de la reacción, ξ(kmol/s).

(b) Calcule el calor estándar de la reacción de oxidación del SO_2, $\Delta\hat{H}_r^\circ$ (kJ/mol). Después, tomando las especies moleculares a 25°C como referencias, prepare y llene la tabla de entalpias de entrada-salida y escriba un balance de energía para calcular el calor (kW) que se debe transferir del reactor al agua de enfriamiento.

(c) Calcule la velocidad mínima de flujo del agua de enfriamiento si su aumento de temperatura debe mantenerse por debajo de 15°C.

(d) Explique en forma breve las diferencias que obtendría en sus cálculos y resultados si tomara como referencias a las especies elementales del inciso (b).

9.17. Monóxido de carbono a 25°C y vapor a 150°C se alimenta a un reactor continuo de desplazamiento agua-gas. El gas producido, que contiene 40.0 mol% de H_2, 40.0% de CO_2 y el balance de $H_2O(v)$, emerge a 500°C a velocidad de 2.50 SCMH (metros cúbicos estándar por hora) y pasa a un condensador. Las corrientes de gas y líquido que salen del condensador están en equilibrio a 15°C y 1 atm. Se puede considerar que el líquido es agua pura (sin gases disueltos).

(a) Calcule el porcentaje en exceso de vapor que se alimenta al reactor y la velocidad de condensación del agua (kg/h).

(b) Calcule la velocidad (kW) a la cual se debe transferir calor del condensador.

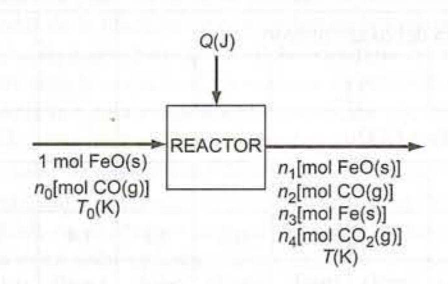
(c) Tomando las especies atómicas a 25°C como referencias, prepare y llene la tabla de entalpias de entrada-salida y calcule la velocidad requerida de transferencia de calor (kW) hacia o desde el reactor.

(d) Se ha sugerido que la corriente de alimentación de monóxido de carbono podría pasar por un intercambiador de calor antes de entrar al reactor y el gas producido en este último podría pasar por el mismo intercambiador de calor antes de entrar al condensador. Dibuje y marque un diagrama de flujo para el cambiador de calor e indique los beneficios económicos que su uso podría generar. (*Sugerencia:* las operaciones de calentamiento y enfriamiento son caras.)

***9.18.** La reacción entre óxido ferroso y monóxido de carbono produce hierro metálico:

$$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g), \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -16.480 \text{ kJ/mol}$$

El siguiente diagrama de flujo ilustra este proceso para una base de alimentación de 1 mol de FeO.



(a) Queremos explorar los efectos de las variables n_0 (la proporción de alimentación molar de CO respecto al FeO), T_0 (la temperatura de alimentación del monóxido de carbono), X (la fracción de conversión del FeO), y T (la temperatura del producto) sobre Q (el efecto térmico sobre el reactor). *Sin hacer cálculos*, dibuje las formas de las curvas que esperaría obtener en las siguientes gráficas:

(i) Sea n_0 = 1 mol de CO alimentado/mol de FeO alimentado, T_0 = 400 K, y X = 1. Varíe T de 298 K a 1000 K, calcule Q para cada T, y grafique Q contra T.

(ii) Sea n_0 = 1 mol de CO alimentado/mol de FeO alimentado, T = 700 K, y X = 1. Varíe T_0 de 298 K a 1000 K, calcule Q para cada T_0, y grafique Q contra T_0.

(iii) Sea n_0 = 1 mol de CO alimentado/mol de FeO alimentado, T_0 = 400 K, y T = 500 K. Varíe X de 0 a 1, calcule Q para cada X, y grafique Q contra X.

(iv) Sea X = 0.5, T_0 = 400 K, y T = 400 K. Varíe n_0 de 0.5 a 2 mol de CO alimentado/mol de FeO alimentado, calcule Q para cada n_0, y grafique Q contra n_0.

*Problema de computadora.

(b) La siguiente es una tabla de entalpias de entrada y salida para el proceso:

Referencias: Fe(s), CO(g), Fe(s), CO_2(g) a 25°C

Sustancia	$n_{entrada}$ (mol)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	n_{salida} (mol)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
FeO	1.00	0	n_1	$\hat{H}_1$
CO	n_0	$\hat{H}_0$	n_2	$\hat{H}_2$
Fe	—	—	n_3	$\hat{H}_3$
CO_2	—	—	n_4	$\hat{H}_4$

Escriba una expresión para el efecto térmico sobre el reactor, Q(kJ), en términos de los valores de las n y $\hat{H}$ de la tabla, el calor estándar de la reacción dada y el grado de avance de la reacción, ξ. Después, derive expresiones para las cantidades ξ, n_1, n_2, n_3 y n_4 en términos de las variables n_0 y X. Por último, derive expresiones para $\hat{H}_0$ en función de T_0 y para $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \hat{H}_3$ y $\hat{H}_4$ en función de T. En estas últimas derivaciones, utilice las fórmulas siguientes para C_p[kJ/(mol·K)] en términos de T(K) adaptadas de la tabla 2-194 del *Manual de Perry* (vea nota de pie de página 1):

FeO(s): $C_p = 0.05280 + 6.243 \times 10^{-6}T - 3.188 \times 10^2\, T^{-2}$

Fe(s): $C_p = 0.01728 + 2.67 \times 10^{-5}\, T$

CO(g): $C_p = 0.02761 + 5.02 \times 10^{-6}\, T$

CO_2(g): $C_p = 0.04326 + 1.146 \times 10^{-5}\, T - 8.180 \times 10^2\, T^{-2}$

(c) Calcule el efecto térmico, Q(kJ), para n_0 = 2.0 mol CO, T_0 = 350 K, T = 550 K, y X = 0.700 mol FeO que reaccionó/mol FeO alimentado.

(d) Prepare una hoja de cálculo con el siguiente formato (se da la solución parcial para un conjunto de variables de proceso):

Problema de reducción del óxido ferroso														
	FeO + CO → Fe + CO2								DHr =	−16480	J/mol			
n0	T0	X	T	Xi	n1	n2	n3	n4	H0	H1	H2	H3	H4	Q
(mol)	(K)		(K)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(kJ)
2	350	0.7	550	0.7	0.3	1.3	0.7	0.7	1520	13482	...	...	...	11863

donde DHr (= $\Delta\hat{H}_r^\circ$) denota el calor estándar de la reacción de reducción del FeO y Xi(ξ) es el grado de avance de la reacción. Utilice la hoja de cálculo para generar las cuatro gráficas descritas en el inciso (a). Si las formas de las gráficas no concuerdan con sus predicciones, explique por qué.

9.19. El alcohol etílico (etanol) puede producirse por **fermentación** de azúcares derivados de granos y otros productos agrícolas. Algunos países que carecen de grandes reservas de petróleo y gas natural —como Brasil— encuentran redituable transformar parte de sus granos en etanol para mezclarlo con la gasolina como mejorador del octanaje o para utilizarlo como materia prima en la síntesis de otros productos químicos.

En un proceso de éstos, una porción del almidón de maíz se transforma en etanol a través de dos reacciones consecutivas: en la *sacarificación*, el almidón se descompone en presencia de ciertas enzimas (catalizadores biológicos) para formar un *mosto* acuoso que contiene maltosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$, un azúcar) y varios otros productos de descomposición. El mosto se enfría y combina con agua adicional y un cultivo de levadura en un tanque de fermentación por lotes (fermentador). En la reacción de fermenta-

ción (que en realidad es una serie compleja de reacciones), el cultivo de levadura crece y en el proceso transforma la maltosa en etanol y dióxido de carbono:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 4\ C_2H_5OH + 4\ CO_2$$

El fermentador es un tanque de 550,000 galones lleno al 90% de su capacidad con una suspensión de mosto y levadura en agua. La masa de la levadura es despreciable en comparación con la masa total del contenido del tanque. Se libera energía térmica por la conversión exotérmica de maltosa a etanol. En una etapa de operación adiabática, la temperatura del contenido del tanque aumenta de un valor inicial de 85°F a 95°F, y en una segunda etapa la temperatura se mantiene a 95°F mediante el sistema de enfriamiento del reactor. La mezcla final de reacción contiene dióxido de carbono disuelto en un lodo que contiene 7.1 % por peso de etanol, 6.9% por peso de sólidos solubles y en suspensión y el balance de agua. La mezcla se bombea a un evaporador ultrarrápido en el cual se vaporiza el CO_2, y el etanol producido se separa de los componentes restantes de la mezcla en una serie de operaciones de destilación y agotamiento.

Datos

- Un bushel (56 lb_m) de maíz rinde 25 galones de mosto que se alimentan al fermentador, el cual a su vez rinde 2.6 galones de etanol. De cada acre de tierra se cosechan cerca de 101 bushels de maíz.
- Un ciclo intermitente de fermentación (cargar el tanque de fermentación, correr la reacción, descargar el tanque y prepararlo para recibir la siguiente carga) toma 8 horas. El proceso opera 24 horas diarias, 330 días del año.
- La gravedad específica de la mezcla de reacción de fermentación es casi constante, de 1.05. La capacidad calorífica promedio de la mezcla es 0.95 Btu/(lb_m·°F).
- El calor estándar de combustión de la maltosa para formar CO_2(g) y H_2O(l) es $\Delta\hat{H}_c^\circ = -5649.1$ kJ/mol.

(a) Calcule (i) la cantidad de etanol (lb_m) producido por lote, (ii) la cantidad de agua (gal) que deben agregarse al mosto y la levadura en el tanque de alimentación, y (iii) los acres de tierra que deben cosecharse cada año para mantener el proceso en funcionamiento.

(b) Calcule el calor estándar de la reacción de conversión de la maltosa, $\Delta\hat{H}_r^\circ$ (Btu/lb-mol).

(c) Estime la cantidad total de calor (Btu) que se debe transferir del fermentador durante el periodo de reacción. Considere sólo la conversión de maltosa en este cálculo (es decir, desprecie la reacción de crecimiento de la levadura y cualquier otra reacción que pueda ocurrir en el fermentador), suponga que el calor de reacción es independiente de la temperatura en el rango de 77°F (= 25°C) a 95°F y desprecie el calor de solución del dióxido de carbono en agua.

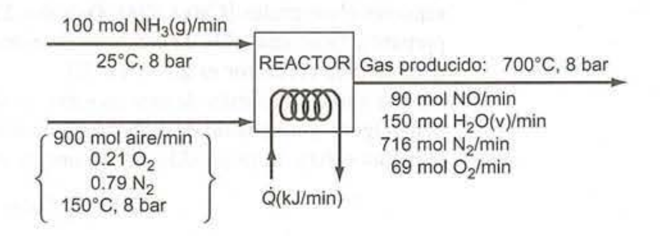
(d) Aunque Brasil y Venezuela son países vecinos, la producción de etanol a partir de granos para usarlo como combustible es un proceso importante en Brasil, pero casi inexistente en Venezuela. ¿Cuál es la diferencia entre ambos países a la que quizá se debe esto?

9.20. El amoniaco se oxida con aire para formar óxido nítrico en el primer paso de la producción de ácido nítrico. Ocurren dos reacciones principales:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$$

$$2\ NH_3 + \tfrac{3}{2}\ O_2 \rightarrow N_2 + 3\ H_2O$$

El siguiente es el diagrama de flujo del reactor:



(a) Tomando como referencias las especies elementales [N_2(g), H_2(g), O_2(g)] a 25°C, prepare y llene una tabla de entalpias de entrada-salida.

(b) Calcule la velocidad necesaria de transferencia de calor en kW hacia o desde el reactor.

(c) ¿Qué sería diferente en sus cálculos y resultados de los incisos (a) y (b) si hubiese tomado como referencias las especies moleculares en el inciso (a)?

9.21. El etanol se produce en forma comercial por hidratación del etileno:

$$C_2H_4(g) + H_2O(v) \rightleftharpoons C_2H_5OH(v)$$

Parte del producto se transforma en éter dietílico por una reacción secundaria indeseable

$$2\,C_2H_5OH(v) \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O(v) + H_2O(v)$$

La alimentación combinada al reactor contiene 53.7 mol% de C_2H_4, 36.7% de H_2O y el balance de nitrógeno, el cual entra al reactor a 310°C. Dicho reactor opera de manera isotérmica a 310°C. Se logra una conversión de etileno de 5%, y el rendimiento de etanol (mol etanol producido/mol de etileno consumido) es 0.900.

Datos para el éter dietílico

$\Delta \hat{H}_f^\circ = -272.8$ kJ/mol *para el líquido*

$\Delta \hat{H}_v = -26.05$ kJ/mol (suponga que T es independiente)

$C_p[\text{kJ/mol·°C})] = 0.08945 + 40.33 \times 10^{-5}T(°C) - 2.244 \times 10^{-7}T^2$

(a) Calcule los requerimientos de calentamiento o enfriamiento del reactor en kJ/mol de alimentación.

(b) ¿Por qué se diseñaría el reactor para dar una conversión tan baja de etileno? ¿Qué paso (o pasos) de procesamiento podrían realizarse después del reactor en la comercialización del proceso?

9.22. El benzaldehído se produce a partir de tolueno por la siguiente reacción catalítica:

$$C_6H_5CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5CHO + H_2O$$

El aire seco y el vapor de tolueno se mezclan y se alimentan al reactor a 350°F y 1 atm. El aire se suministra 100% en exceso. Del tolueno que se alimenta al reactor, 13% reacciona para formar benzaldehído y el 0.5% reacciona con el oxígeno para formar CO_2 y H_2O. Los gases producidos salen del reactor a 379°F y 1 atm. Se hace circular agua por la camisa que rodea al reactor, y ésta entra a 80°F y sale a 105°F. Durante un periodo de prueba de 4 horas, se condensan 29.3 lb_m de agua de los gases producidos. (Puede suponerse condensación total.) El calor estándar de formación de vapor del benzaldehído es −17,200 Btu/lb-mol; las capacidades caloríficas aproximadas de los vapores de tolueno y benzaldehído son de 31 Btu/(lb-mol·°F) para cada uno; y la del benzaldehido líquido es de 46 Btu/(lb-mol·°F).

(a) Calcule las velocidades de flujo volumétrico (ft^3/h) de la corriente combinada de alimentación al reactor y del gas producido.

(b) Calcule la velocidad requerida de transferencia de calor del reactor (Btu/h) y la velocidad de flujo del agua de enfriamiento (gal/min).

9.23. La cal [óxido de calcio] se emplea de manera extensa para producir cemento, acero, medicinas, insecticidas, alimentos para plantas y animales, jabón, hule y muchos otros materiales conocidos. Por lo general se produce calentando y descomponiendo la piedra caliza ($CaCO_3$), un mineral abundante y barato, mediante un proceso de *calcinación*:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + CO_2(g)$$

(a) Se alimenta piedra caliza a 25°C a un reactor continuo de calcinación. La calcinación es total y los productos salen a 900°C. Tomando como base 1 tonelada métrica (1000 kg) de piedra caliza y las especies elementales [Ca(s), C(s), O_2(g)] a 25°C como referencias para los cálculos de entalpia, prepare y llene una tabla de entalpias de entrada-salida y pruebe que la transferencia de calor requerida para el reactor es 2.7×10^6 kJ.

(b) En una variación común de este proceso, se alimentan gases de combustión calientes que contienen oxígeno y monóxido de carbono (entre otros componentes) al reactor de calcinación junto con la piedra caliza. El monóxido de carbono se oxida en la reacción

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Suponga que

- el gas de combustión alimentado al reactor de calcinación contiene 75 mol% de N_2, 2.0% de O_2, 9.0% de CO y 14% de CO_2;
- el gas entra al reactor a 900°C en una proporción de alimentación de 20 kmol de gas/kmol de piedra caliza;
- la calcinación es total;
- todo el oxígeno del gas alimentado se consume en la reacción de oxidación del CO;
- los efluentes del reactor están a 900°C.

Tomando de nuevo como base 1 Tm de piedra caliza calcinada, prepare y llene una tabla de entalpias de entrada-salida para este proceso [no vuelva a calcular las entalpias ya obtenidas en el inciso (a)] y estime la transferencia de calor necesaria para el reactor.

(c) Debe haber determinado que el calor que hay que transferir al reactor es mucho más bajo al incluir el gas de combustión en la alimentación que sin él. ¿En qué porcentaje se reducen los requerimientos de calor? Señale dos motivos para esta reducción.

***9.24.** Un par de reacciones en fase gaseosa con las siguientes ecuaciones estequiométricas se llevan a cabo en un reactor continuo:

$$A + B \rightarrow C$$

$$2\,C \rightarrow D + B$$

Las reacciones del etileno con hidrógeno para formar etanol, y del etanol para formar éter dietílico e hidrógeno constituyen tal sistema de reacción. (Vea el problema 9.21.)

(a) Suponga que la alimentación al reactor contiene A, B y sustancias inertes (I), con fracciones molares x_{A0}, x_{B0} y x_{I0}, respectivamente. Sea f_A la fracción de conversión de A (mol de A consumidos/mol de A alimentados) y Y_C el rendimiento de C basado en el consumo de A (mol de C generados/mol de A consumidos); pruebe que, para una base de 1 mol de alimentación, el número de moles de cada especie en la salida es la siguiente:

$$n_A = x_{A0}(1-f_A)$$

$$n_C = x_{A0} f_A Y_C$$

$$n_D = \tfrac{1}{2}(x_{A0} f_A - n_C)$$

$$n_B = x_{B0} - x_{A0} f_A + n_D$$

$$n_I = x_{I0}$$

(b) Elabore una hoja de cálculo para realizar los balances de materia y energía tomando como base 1.00 mol de alimentación. El programa debe tomar como entradas:

(i) los calores estándar de formación (kJ/mol) de A(g), B(g), C(g) y D(g);

(ii) los coeficientes (a, b, c, d) de las fórmulas $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ para A, B, C, D e I gaseosos, donde C_p tiene las unidades kJ/(mol·°C);

(iii) las temperaturas de la alimentación y del producto, T_f(°C) y T_p(°C);

(iv) x_{A0}, x_{B0}, f_A y Y_C.

Debe generar una tabla de entalpias de entrada-salida basada en las especies elementales a 25°C como referencias y después calcular la transferencia de calor necesaria hacia o desde el reactor, Q(kJ). La hoja de cálculo debe probarse usando las especies y reacciones del problema 9.21 y ser parecida a la que se muestra en la página suguiente. (Incluimos algunos de los resultados calculados y de los datos alimentados.)

*Problema de computadora.

Capítulo 9 — Problema 9.24						
Especies	Fórmula	DHf	a	b	c	d
A	C2H4(v)	+52.28	0.04075	11.47e-5	−6891e-5	17.66e-12
B	H2O(v)					
C	C2H5OH(v)					
D	(C4H10)O(v)	−246.8	0.08945	40.33e-5	−2.244e-7	
I	N2(g)					
Tf	Tp	xA0	xB0	xI0	fA	YC
310	310	0.537	0.367	0.096	0.05	0.90
	n(entrada)	H(entrada)	n(salida)	H(salida)		
Especies	(mol)	(kJ/mol)	(mol)	(kJ/mol)		
A						
B						
C						
D						
I						
Q(kJ) =	−1.31					

donde DHf [= $\Delta\hat{H}_f^\circ$(kJ/mol)] representa el calor estándar de formación.

(c) Utilice el programa para calcular Q en las condiciones del reactor que aparecen en la hoja de cálculo, y luego para una temperatura de alimentación de 125°C manteniendo todos los demás parámetros de entrada iguales. (La tabla de entalpias y el valor de Q deben corregirse de manera automática en cuanto escriba el nuevo valor de T_f.) Imprima y entregue la producción de su programa para la segunda temperatura de alimentación.

(d) Corra el programa con varios valores distintos de T_p, f_A y Y_C. Resuma los efectos de cada uno de estos parámetros sobre Q y explique en forma breve por qué sus resultados son lógicos.

9.25. Una mezcla gaseosa que contiene 85 mol% de metano y el balance de oxígeno se va a cargar en un recipiente de reacción de 10 litros bien aislado y al vacío a 25°C y 200 kPa. La bobina eléctrica del reactor, la cual aporta calor a razón de 100 watts, se encenderá durante 85 segundos y después se apagará. Se producirá formaldehído por la reacción:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$$

Los productos de ésta se enfriarán para descargarlos del reactor.

(a) Calcule la máxima presión que es probable que el reactor tenga que soportar, suponiendo que no hay reacciones secundarias. Si hiciera la orden para el reactor, ¿por qué especificaría una presión aún más alta en la orden? (Dé varias razones.)

(b) ¿Por qué debe agregarse calor a la mezcla de alimentación en vez de manejar el reactor de manera adiabática?

(c) Suponga que la reacción se corre como se planeó, los productos de reacción se analizan en el cromatógrafo, y se detecta algo de CO_2. ¿De dónde vino? Si lo hubiera tomado en cuenta, la presión

que calculó en el inciso (a) ¿hubiera sido mayor, menor o no puede decirlo sin hacer los cálculos detallados?

9.26. El óxido de etileno se produce por la oxidación catalítica del etileno:

$$C_2H_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow C_2H_4O(g)$$

Una reacción indeseable que compite es la combustión del etileno con CO_2.

La alimentación al reactor contiene 2 mol C_2H_4/mol O_2. La conversión y el rendimiento en el reactor son, respectivamente, 25% y 0.70 mol de C_2H_4O producido/mol C_2H_4 consumido. Un proceso de unidades múltiples separa los componentes de la corriente de salida del reactor: el C_2H_4 y el O_2 se recirculan al reactor, el C_2H_4O se vende, y CO_2 y H_2O se desechan. Las corrientes de entrada y salida del reactor están a 450°C cada una, y la alimentación fresca y todas las especies que salen del proceso de separación están a 25°C. La alimentación fresca y la corriente de reciclado combinadas se precalientan a 450°C.

(a) Tomando como base 2 mol de etileno que entran al reactor, dibuje y marque el diagrama de flujo de todo el proceso (muestre el proceso de separación como una unidad) y calcule las cantidades molares y las composiciones de todas las corrientes de proceso.

(b) Calcule los requerimientos de calor (kJ) para el proceso completo y para el reactor solo.

Datos para el $C_2H_4O(g)$

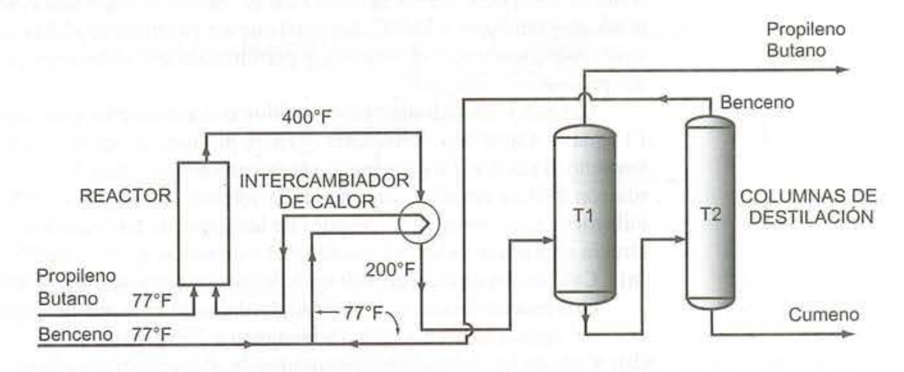
$$\Delta\hat{H}_f^\circ = -51.00 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p[\text{J/(mol·K)}] = -4.69 + 0.2061T - 9.995 \times 10^{-5}T^2$$

donde T está en Kelvin.

(c) Calcule la velocidad de flujo (kg/h) y la composición de la alimentación fresca y los requerimientos de calor totales y del reactor (kW) para una velocidad de producción de 1500 kg de C_2H_4O/día.

9.27. El cumeno ($C_6H_5C_3H_7$) se produce haciendo reaccionar benceno con propileno [$\Delta\hat{H}_r^\circ$ (77°F) = −39,520 Btu/lb-mol].



Se introduce al reactor una alimentación líquida que contiene 75 mol% de propileno y 25% de n-butano y una segunda corriente líquida que contiene esencialmente benceno puro. El benceno fresco y el recirculado, ambos a 77°F, se mezclan en una proporción de 1:3 (1 mol de alimentación fresca/3 moles recirculados) y se pasan por un intercambiador de calor, donde el efluente del reactor los calienta antes de alimentarlos al reactor. El efluente del reactor entra al intercambiador a 400°F y sale a 200°F. La presión en el reactor es suficiente para mantener líquida la corriente de efluente.

Tras enfriarse en el intercambiador de calor, el efluente del reactor se alimenta a una columna de destilación (T1). Todo el butano y el propileno sin reaccionar se retiran como producto del domo de la columna, y el cumeno y el benceno sin reaccionar se retiran como producto de fondos y se alimentan a una segunda columna de destilación (T2), donde se separan. El benceno que sale de la parte superior de la segunda columna es la recirculación que se mezcla con la alimentación de benceno fresco. Del propileno alimentado al proceso, 20% no reacciona y sale en el producto del domo de la primera columna de destilación. La velocidad de producción de cumeno es 1200 lb_m/h.

(a) Calcule las velocidades de flujo másico de las corrientes alimentadas al reactor, la velocidad de flujo molar y la composición del efluente del reactor, y la velocidad de flujo molar y la composición del producto del domo de la primera columna de destilación, T1.

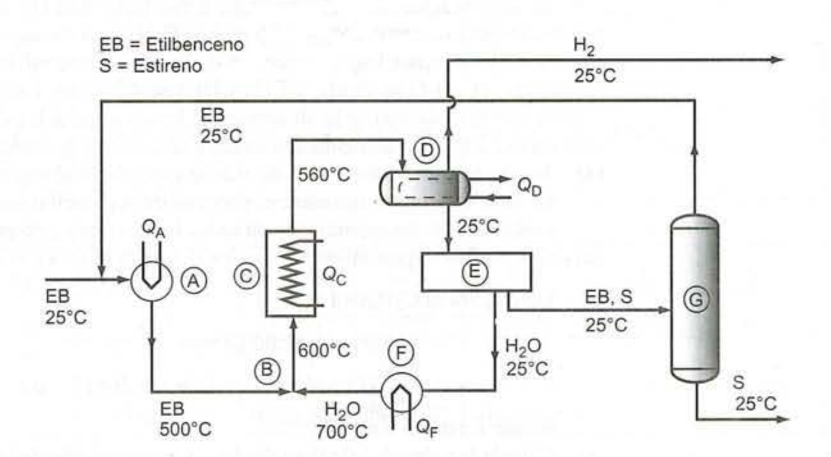
(b) Calcule la temperatura de la corriente de benceno que se alimenta al reactor y la velocidad necesaria de adición o eliminación de calor del reactor. Use las siguientes capacidades caloríficas apro-

ximadas en sus cálculos: C_p [Btu/(lb$_m$·°F)] = 0.57 para el propileno, 0.55 para el butano, 0.45 para el benceno y 0.40 para el cumeno.

9.28. El etilbenceno se transforma en estireno en la reacción de deshidrogenación catalítica:

$$C_8H_{10}(g) \rightarrow C_8H_8(g) + H_2: \quad \Delta\hat{H}_r^\circ(600°C) = +124.5 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se muestra el diagrama de flujo de una versión simplificada del proceso comercial:



Se combinan etilbenceno líquido fresco y recirculado y se calientan de 25°C a 500°C Ⓐ, y el etilbenceno calentado se mezcla en forma adiabática con vapor a 700°C Ⓑ para producir la alimentación al reactor a 600°C. (El vapor suprime las reacciones secundarias indeseables y retira el carbón depositado sobre la superficie del catalizador.) En el reactor se logra una conversión en un paso de 35% Ⓒ y los productos emergen a 560°C. La corriente de producto se enfría a 25°C Ⓓ, condensando casi toda el agua, el etilbenceno y el estireno, y permitiendo que el hidrógeno salga como subproducto recuperable del proceso.

El agua y los hidrocarburos líquidos son inmiscibles y se separan en el tanque de decantación Ⓔ. El agua se vaporiza y se calienta Ⓕ para producir el vapor que se mezcla con la alimentación de etilbenceno al reactor. La corriente de hidrocarburos que sale del decantador se alimenta a una torre de destilación Ⓖ (en realidad, una serie de torres), donde se separa la mezcla en estireno casi puro y etilbenceno, ambos a 25°C después de los pasos de enfriamiento y condensación. El etilbenceno se recircula al precalentador del reactor y el estireno se retira como producto.

(a) Calcule, basándose en 100 kg/h de estireno producidos, la velocidad requerida de alimentación de etilbenceno fresco, la velocidad de flujo del etilbenceno recirculado y la velocidad de circulación del agua, todas en mol/h. (Suponga que $P = 1$ atm.)

(b) Calcule las velocidades requeridas de alimentación o eliminación de calor en kJ/h para el precalentador de etilbenceno Ⓐ, el generador de vapor Ⓕ y el reactor Ⓒ.

(c) Sugiera posibles métodos para mejorar la economía de energía de este proceso.

Datos de propiedades físicas

Etilbenceno: $(C_p)_{\text{líquido}} = 182$ J/(mol·°C)

$(\Delta\hat{H}_v) = 36.0$ kJ/mol a 136°C

$(C_p)_{\text{vapor}}$[J/(mol·°C)] $= 118 + 0.30T$(°C)

Estireno: $(C_p)_{\text{líquido}} = 209$ J/(mol·°C)

$(\Delta\hat{H}_v) = 37.1$ kJ/mol a 145°C

$(C_p)_{\text{vapor}}$[J/(mol·°C)] $= 115 + 0.27T$(°C)

9.29. El formaldehído se produce por descomposición del metanol sobre un catalizador de plata:

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$$

Para proporcionar calor a esta reacción endotérmica, se incluye algo de oxígeno en la alimentación al reactor, lo cual conduce a la combustión parcial del hidrógeno producido en la descomposición del metanol.

La alimentación a un reactor adiabático de producción de formaldehído se obtiene burbujeando una corriente de aire a 1 atm a través de metanol líquido. El aire sale del vaporizador saturado con metanol y contiene 42% de metanol por volumen. La corriente pasa entonces por un calentador donde su temperatura se eleva a 145°C. Para evitar la desactivación del catalizador, la temperatura máxima en el reactor debe limitarse a 600°C. Con este fin, se introduce una cantidad medida de vapor saturado a 145°C a la corriente de aire-metanol, y la corriente combinada se introduce al reactor. En este último, se logra una fracción de conversión del metanol de 70.0% y el gas producido contiene 5.00 mol% de hidrógeno. El gas producido se enfría a 145°C en una caldera de recuperación que genera vapor saturado a 3.1 bar a partir de agua líquida a 30°C. Varias unidades de absorción y destilación siguen a la caldera de recuperación, y, al final, el formaldehído se recupera en una solución acuosa que contiene 37.0% por peso de HCHO. La planta está diseñada para producir 36 kilotoneladas métricas de esta solución al año, y opera 350 días/año.

(a) Dibuje el diagrama de flujo del proceso y márquelo en su totalidad. Muestre el tren de absorción/destilación como una sola unidad con el gas producido en el reactor, el agua adicional que entra, la solución de formaldehído y una corriente de salida de gas que contiene metanol, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno.

(b) Calcule la temperatura de operación del vaporizador de metanol.

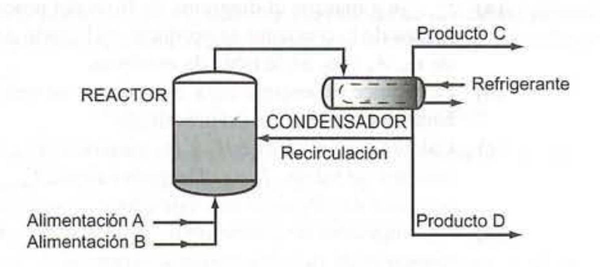
(c) Calcule la velocidad necesaria de alimentación de vapor al reactor (kg/h), y la velocidad de flujo molar y la composición del gas producido.

(d) Calcule la velocidad (kg/h) a la cual se genera vapor en la caldera de recuperación.

9.30. La síntesis de cloruro de etilo se logra haciendo reaccionar etileno y cloruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de cloruro de aluminio:

$$C_2H_4(g) + HCl(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} C_2H_5Cl(g): \quad \Delta\hat{H}_r(0°C) = -64.5 \text{ kJ/mol}$$

Los datos del proceso y un diagrama de flujo esquemático simplificado aparecen aquí:



Datos

Reactor: adiabático, temperatura de salida = 50°C
Alimentación A: 100% HCl(g), 0°C
Alimentación B: 93 mol% de C_2H_4, 7% de C_2H_6, 0°C
Producto C: consta de 1.5% de HCl, 1.5% de C_2H_4 y todo el C_2H_6 que entra al reactor
Producto D: 1600 kg C_2H_5Cl(l)/h, 0°C
Recirculación al reactor: C_2H_5Cl(l), 0°C
C_2H_5Cl: $\Delta\hat{H}_v = 24.7$ kJ/mol (suponga que es independiente de T)
$(C_p)_{C_2H_5Cl_{(v)}}[\text{kJ/(mol·°C)}] = 0.052 + 8.7 \times 10^{-5}T(°C)$

La reacción es exotérmica, y si el calor de reacción no se retirara de algún modo, la temperatura del reactor aumentaría hasta un nivel indeseable muy alto. Para evitar que esto ocurra, la reacción se lleva a cabo con el catalizador suspendido en cloruro de etilo líquido. A medida que la reacción procede, la mayor parte del calor liberado se emplea para vaporizar el líquido, lo cual permite mantener la temperatura de reacción en o por debajo de 50°C.

La corriente que sale del reactor contiene el cloruro de etilo formado en la reacción y el que se vaporiza en el reactor. Esta corriente pasa por un intercambiador de calor, donde se enfría a 0°C, condensando casi todo el cloruro de etilo y dejando sólo el C_2H_4, HCl sin reaccionar y C_2H_6 en la fase gaseosa. Una porción del condensado líquido se recircula al reactor a una velocidad igual a aquella a la cual se vaporiza el cloruro de etilo, y el resto se desprende como producto. En las condiciones del proceso, es posible despreciar los calores de mezcla y la influencia de la presión sobre la entalpia.

(a) ¿A qué velocidades (kmol/h) entran al proceso las dos corrientes de alimentación?

(b) Calcule la composición (fracciones molares de los componentes) y la velocidad de flujo molar de la corriente de producto C.

(c) Escriba un balance de energía en torno al reactor y úselo para determinar la velocidad a la cual es necesario recircular el cloruro de etilo.

(d) Se hicieron diversas suposiciones para simplificar la descripción del proceso y el análisis del sistema, de modo que los resultados obtenidos en una simulación más realista diferirían en gran medida de los que probablemente obtuvo en los incisos (a)-(c). Mencione todas las suposiciones de este tipo que se le ocurran.

9.31. El amoniaco se oxida en un reactor continuo bien aislado:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(v): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -904.7\ kJ/mol$$

La corriente de alimentación entra a 200°C y los productos salen a la temperatura T_{salida}(°C). La tabla de entalpias de entrada-salida para el reactor tiene el siguiente aspecto:

Referencias: $NH_3(g)$, $O_2(g)$, $NO(g)$, $H_2O(v)$ a 25°C y 1 atm

Sustancia	$\dot{n}_{entrada}$ (mol/s)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{salida}$ (mol/s)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
$NH_3(g)$	4.00	$\hat{H}_1$	—	—
$O_2(g)$	6.00	$\hat{H}_2$	$\dot{n}_3$	$\hat{H}_3$
$NO(g)$	—	—	$\dot{n}_4$	$\hat{H}_4$
$H_2O(v)$	—	—	$\dot{n}_5$	H_5

(a) Dibuje y marque el diagrama de flujo del proceso y calcule las cantidades molares de los componentes de la corriente de producto y el grado de avance de la reacción, $\dot{\xi}$(mol/s). Anote los valores de $\dot{n}_3$, $\dot{n}_4$ y $\dot{n}_5$ en la tabla de entalpias.

(b) El balance de energía para este reactor se reduce a $\Delta\dot{H} \approx 0$. Resuma las suposiciones que deben hacerse para obtener este resultado.

(c) Calcule los valores de $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ y escriba las expresiones para $\hat{H}_3$, $\hat{H}_4$ y $\hat{H}_5$ en términos de la temperatura de salida, T_{salida}. Después calcule T_{salida} a partir del balance de energía, empleando ya sea una hoja de cálculo o una calculadora programable. (Vea el ejemplo 9.5-3.)

(d) Una ingeniera de diseño obtuvo una estimación preliminar de la temperatura de salida del reactor usando nada más los primeros términos de las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2. [Por ejemplo, $(C_p)_{NH_3} \approx 0.03515$ kJ/(mol·°C).] ¿Qué valor calculó? Considerando que el resultado del inciso (c) es correcto, determine el porcentaje de error en T_{salida} que resulta del uso de las fórmulas de capacidad calorífica de un solo término.

(e) La estimación preliminar de T_{salida} se empleó de manera equivocada como base para el diseño y construcción del reactor. Diga si éste es un error peligroso desde el punto de vista de seguridad del reactor o si en realidad reduce el potencial de riesgo. Explique.

9.32. El coque puede convertirse en CO —un gas combustible— en la siguiente reacción:

$$CO_2(g) + C(s) \rightarrow 2\ CO(g)$$

Un coque que contiene 84% de carbón por masa y el balance de cenizas no combustibles se alimenta a un reactor con una cantidad estequiométrica de CO_2. El coque se alimenta a 77°F y el CO_2 entra a 400°F. Se transfiere calor al reactor a razón de 5859 Btu/lb_m de coque alimentado. Los productos gaseosos y el efluente sólido del reactor (las cenizas y el carbón sin quemar) salen del mismo a 1830°F. La capacidad calorífica del sólido es 0.24 Btu/(lb_m·°F).

(a) Calcule el porcentaje de conversión del carbón del coque.

(b) El monóxido de carbono producido de este modo puede emplearse como combustible o para calefacción doméstica, igual que el coque. Especule sobre las ventajas y desventajas de usar el gas. (Hay varias de cada una.)

9.33. La síntesis de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno se efectúa en un reactor continuo en fase vapor a 5.00 atm abs. La alimentación contiene CO y H_2 en proporción estequiométrica y entra al reactor a 25°C y 5.00 atm a velocidad de 17.1 m^3/h. La corriente de producto emerge del reactor a 127°C. La velocidad de transferencia de calor del reactor es 17.05 kW. Calcule la fracción de conversión que se logra y la velocidad de flujo volumétrico (m^3/h) de la corriente de producto. (Vea el ejemplo 9.5-4.)

9.34. El disulfuro de carbono, un componente clave para la fabricación de fibras de rayón, se produce por la reacción entre metano y vapor de azufre sobre un catalizador de óxido metálico:

$$CH_4(g) + 4\ S(v) \rightarrow CS_2(g) + 2\ H_2S(g)$$
$$\Delta\hat{H}_r(700°C) = -274 \text{ kJ/mol}$$

El metano y el azufre fundido, ambos a 150°C, se alimentan a un intercambiador de calor en proporción estequiométrica. El calor se intercambia entre la alimentación al reactor y las corrientes de producto, y el azufre de la alimentación se vaporiza. El metano gaseoso y el azufre salen del intercambiador y pasan por un segundo precalentador en el cual se calientan a 700°C, temperatura a la cual entran al reactor. El calor se transfiere del reactor a velocidad de 41.0 kJ/mol de alimentación. Los productos de reacción emergen del reactor a 800°C, pasan por el intercambiador de calor y emergen a 200°C con el azufre como líquido. Use los datos de capacidad calorífica que se dan abajo para hacer los siguientes cálculos:

Capacidades caloríficas: C_p[J/(mol·°C)] ≈ 29.4 para S(l), 36.4 para S(v), 71.4 para $CH_4(g)$, 31.8 para CS_2 y 44.8 para $H_2S(g)$.

(a) Estime la fracción de conversión que se logra en el reactor.

(b) Calcule la cantidad de calor (kJ/mol de alimentación) que debe transferirse en el segundo precalentador para que la alimentación llegue a 700°C.

(c) Sugiera un método para economizar más energía en el proceso.

***9.35.** La constante de equilibrio para la reacción de deshidrogenación del etano,

$$C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$$

se define como

$$K_p(\text{atm}) = \frac{x_{C_2H_4} x_{H_2}}{x_{C_2H_6}} P$$

donde P(atm) es la presión total y x_i es la fracción molar de la i-ésima sustancia en una mezcla en equilibrio. Se ha observado, en forma experimental, que la constante de equilibrio varía con la temperatura según la fórmula

$$K_p(T) = 7.28 \times 10^6 \exp[-17{,}000/T(\text{K})] \qquad (1)$$

El calor de reacción a 1273 K es +145.6 kJ/mol, y las capacidades caloríficas de las especies reactivas pueden calcularse en forma aproximada por las fórmulas

$$\left.\begin{aligned} (C_p)_{C_2H_4} &= 9.419 + 0.1147T(\text{K}) \\ (C_p)_{H_2} &= 26.90 + 4.167 \times 10^{-3}T(\text{K}) \\ (C_p)_{C_2H_6} &= 11.35 + 0.1392T(\text{K}) \end{aligned}\right\} [\text{J/(mol·K)}]$$

Suponga que se alimenta etano puro a un reactor adiabático continuo a presión constante a 1273 K y presión P(atm), los productos emergen a T_f(K) y P(atm), y el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor es lo bastante prolongada para que la corriente de salida se considere una mezcla en el equilibrio de etano, etileno e hidrógeno.

(a) Pruebe que la fracción de conversión del etano en el reactor es

$$f = \left(\frac{K_p}{P + K_p}\right)^{1/2} \qquad (2)$$

(b) Escriba el balance de energía para el reactor y empléelo para probar que

$$f = \frac{1}{1 + \phi(T_f)} \qquad (3)$$

donde

$$\phi(T_f) = \frac{\Delta\hat{H}_r(1273\text{ K}) - \int_{T_f}^{1273\text{K}} [(C_p)_{C_2H_4} + (C_p)_{H_2}]\, dT}{\int_{T_f}^{1273\text{K}} (C_p)_{C_2H_6}\, dT} \qquad (4)$$

*Problema de computadora.

Por último, sustituya $\Delta\hat{H}_r$ y las capacidades caloríficas en la ecuación 4 para derivar una expresión explícita para $\phi(T_f)$.

(c) Ahora tenemos dos expresiones para la fracción de conversión f: las ecuaciones 2 y 3. Si se igualan estas expresiones, K_P es reemplazada por la expresión de la ecuación 1, y $\phi(T_f)$ se sustituye por la expresión derivada en el inciso (b), el resultado es una ecuación en una incógnita, T_f. Derive esta ecuación y trasponga el lado derecho para obtener una expresión de la forma

$$\psi(T_f) = 0 \tag{5}$$

(d) Elabore un programa de hoja de cálculo para tomar P como entrada, resuelva T_f de la ecuación 5 (utilice *goalseek*), y determine la fracción de conversión final, f. (*Sugerencia*: establezca columnas para P, T_f, f, K_p, ϕ y ψ.) Corra el programa para P(atm) = 0.01, 0.05, 0.10, 0.50, 1.0, 5.0, y 10.0. Grafique T_f contra P y f contra P, empleando una escala de coordenadas logarítmicas para P.

(e) Utilice un programa simbólico de matemáticas o escriba un programa en Fortran o algún otro lenguaje para hacer los cálculos del inciso (d).

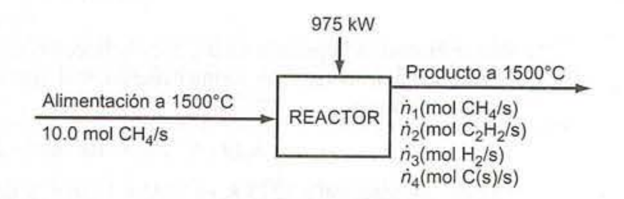
9.36. Está verificando el rendimiento de un reactor donde se produce acetileno a partir de metano por la reacción

$$2\ CH_4(g) \rightarrow C_2H_2(g) + 3\ H_2(g)$$

La descomposición de acetileno es una reacción secundaria indeseable:

$$C_2H_2(g) \rightarrow 2\ C(s) + H_2(g)$$

Se alimenta metano al reactor a 1500°C a velocidad de 10.0 mol CH_4/s. Se transfiere calor al reactor a velocidad de 975 kW. La temperatura del producto es 1500°C y la fracción de conversión de metano es 0.600. El diagrama de flujo del proceso y una tabla de entalpia se dan a continuación:



Referencias: C(s), H_2(g) a 25°C y 1 atm

Sustancia	$\dot{n}_{entrada}$ (mol/s)	$\hat{H}_{entrada}$ (kJ/mol)	$\dot{n}_{salida}$ (mol/s)	$\hat{H}_{salida}$ (kJ/mol)
CH_4	10.0	41.65	$\dot{n}_1$	$\hat{H}_1$
C_2H_2	—	—	$\dot{n}_2$	$\hat{H}_2$
H_2	—	—	$\dot{n}_3$	$\hat{H}_3$
C	—	—	$\dot{n}_4$	$\hat{H}_4$

(a) Use las capacidades caloríficas que se dan a continuación para calcular la entalpia; escriba y resuelva los balances de materia y un balance de energía para determinar las velocidades de flujo de los componentes del producto y el rendimiento de acetileno (mol de C_2H_2 producido/mol de CH_4 consumido).

CH_4 (g): $C_p \approx 0.079$ kJ/(mol·°C)

C_2H_2(g): $C_p \approx 0.052$ kJ/(mol·°C)

H_2(g): $C_p \approx 0.031$ kJ/(mol·°C)

C(s): $C_p \approx 0.022$ kJ/(mol·°C)

Por ejemplo, la entalpia específica del metano a 1500°C en relación con metano a 25°C es [0.079 kJ/(mol·°C)](1500°C − 25°C) = 116.5 kJ/mol.

(b) La eficiencia del reactor puede definirse como la proporción (rendimiento real de acetileno/rendimiento de acetileno sin reacción secundaria). ¿Cuál es la eficiencia del reactor en este proceso?

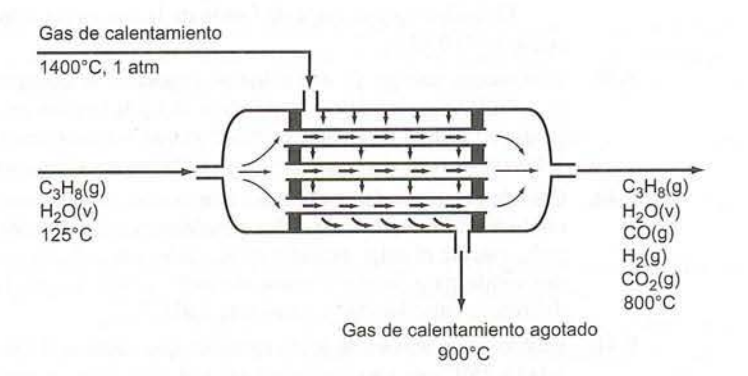
9.37. Se produce hidrógeno por la reformación con vapor del propano:

$$C_3H_8(g) + 3\ H_2O(v) \rightarrow 3\ CO(g) + 7\ H_2(g)$$

En el reactor también se efectúa la reacción de desplazamiento agua-gas, que lleva a la formación de hidrógeno adicional:

$$CO(g) + H_2O(v) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

La reacción se realiza sobre un catalizador de níquel en los tubos de un reactor de tubería y coraza. La alimentación al reactor contiene vapor y propano en relación 6:1 a 125°C y los productos emergen a 800°C. El exceso de vapor en la alimentación asegura el consumo casi total del propano. Se agrega calor a la mezcla de reacción haciendo pasar un gas caliente por el exterior de los tubos que contienen el catalizador. El gas se alimenta a 4.94 m^3/mol de C_3H_8 y entra a la unidad a 1400°C y 1 atm para salir a 900°C. La unidad puede considerarse adiabática.



Calcule la composición molar del gas producido, suponiendo que la capacidad calorífica del gas de calentamiento es 0.040 kJ/(mol·°C).

9.38. En el proceso de **gasificación de carbón**, el carbono (principal constituyente del carbón) reacciona con vapor para producir monóxido de carbono e hidrógeno (*gas de síntesis*). Este gas puede quemarse o someterse a mayor procesamiento para generar cualquier cantidad de productos químicos.

Un carbón contiene 10.5% por peso de humedad (agua) y 22.6% por peso de cenizas no combustibles. La fracción restante del carbón contiene 81.2 % por peso de C, 13.4% de O y 5.4% de H. Se alimenta un lodo de carbón que contiene 2.00 kg de carbón/kg de agua a 25°C a un reactor de gasificación adiabático junto con una corriente de oxígeno puro a la misma temperatura. En el reactor se producen las siguientes reacciones:

$$C(s) + H_2O(v) \rightarrow CO(g) + H_2(g): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = +131.3 \text{ kJ/mol} \tag{1}$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol} \tag{2}$$

$$2H(\text{del carbón}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(v): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ \approx -242 \text{ kJ/mol} \tag{3}$$

El gas y la escoria (cenizas fundidas) salen del reactor a 2500°C. El gas contiene CO, H_2, CO_2 y H_2O.[11]

(a) La alimentación de oxígeno al reactor reduce el rendimiento del gas de síntesis, pero ningún gasificador puede operar sin oxígeno suplementario. ¿Por qué reduce el rendimiento el oxígeno? ¿Por qué de todas maneras siempre se incluye en el proceso? (*Sugerencia:* toda la información necesaria está en las dos primeras ecuaciones estequiométricas y los calores de reacción asociados que se mencionan antes.)

(b) Suponga que el oxígeno gaseoso alimentado al reactor y el oxígeno del carbón se combinan con todo el hidrógeno de este último (reacción 3) y con parte del carbono (reacción 2), y el resto del carbono se consume en la reacción 1. Tomando como base 1.00 kg de alimentación de carbón al reactor e igualando n_0 a los moles de O_2 alimentados, dibuje y marque el diagrama de flujo. Después derive expresiones para las velocidades de flujo molar de las cuatro especies gaseosas de salida en términos de n_0. (Solución parcial: $n_{H_2} = 51.5 - n_0$.)

---

[11]En un reactor real de gasificación de carbón, el azufre del carbón formaría sulfuro de hidrógeno en el gas producido, el nitrógeno del carbón formaría N_2, parte del monóxido de carbono formado en la primera reacción reaccionaría con vapor para formar dióxido de carbono y más hidrógeno, y parte del carbono del carbón reaccionaría con hidrógeno para formar metano. Por simplicidad, ignoramos estas reacciones.

(c) El calor estándar de combustión del carbón se ha determinado como −21,400 kJ/kg, considerando que $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ son productos de combustión. Use este valor y la composición elemental dada del carbón para probar que el calor estándar de formación del carbón es −1510 kJ/kg. Luego, realice un balance de energía para calcular n_0, utilizando las siguientes capacidades caloríficas aproximadas en sus cálculos:

Especies	O_2	CO	H_2	CO_2	$H_2O(v)$	Escoria (l)
C_p[kJ/(mol·°C)]	0.0336	0.0332	0.0300	0.0508	0.0395	—
C_p[kJ/(kg·°C)]	—	—	—	—	—	1.4

Considere que el calor de fusión de la ceniza (el calor necesario para transformar la ceniza en escoria) es 710 kJ/kg.

9.39. Tres metros cúbicos de una solución acuosa de ácido sulfúrico (GE = 1.064) 1.00 molar se almacenan a 25°C. Emplee los datos de las tablas B.1 y B.11 para calcular el calor estándar de formación de la solución en kJ/mol de H_2SO_4 en relación con los elementos del soluto y el agua, y la entalpia total de la solución en relación con las mismas condiciones de referencia.

9.40. Calcule el calor estándar (kJ/mol) de la reacción de neutralización entre soluciones diluidas de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio, considerando que el calor de solución del NaCl es + 4.87 kJ/mol. Después, calcule el calor estándar de reacción entre el cloruro de hidrógeno gaseoso y el hidróxido de sodio sólido para formar cloruro de sodio sólido y agua líquida. ¿Cuál es la importancia física de la diferencia entre los dos valores calculados?

9.41. Una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene 10.0 mol% (GE = 1.27) se titulará hasta la neutralidad a 25°C con una solución 3.00 molar de sosa cáustica (hidróxido de sodio)(GE = 1.13):

$$H_2SO_4(ac) + 2\ NaOH(ac) \rightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\ H_2O(l)$$

(a) Calcule la relación volumétrica requerida (cm^3 de solución caústica/cm^3 de solución ácida).

(b) Calcule los calores estándar de formación (kJ/mol soluto) de cada una de las tres soluciones que participan en este proceso y el calor liberado (kJ/cm^3 de solución ácida neutralizada) si ambos, reactivos y productos, están a 25°C. El calor de solución del sulfato de sodio es −1.17 kJ/mol. Suponga que $Q = \Delta H$ para el proceso. (Vea el ejemplo 9.5-5.)

9.42. La mayor parte del cloro y el hidróxido de sodio del mundo se obtienen por electrólisis de salmuera:

$$NaCl(ac) + H_2O(l) \rightarrow \tfrac{1}{2}\ H_2(g) + \tfrac{1}{2}\ Cl_2(g) + NaOH(ac)$$

(a) Determine los calores estándar de formación de NaCl(ac) y NaOH(ac) y después el calor estándar de la reacción de electrólisis de la salmuera. El calor estándar de la solución de NaCl es $\Delta\hat{H}_s(r = \infty = +\ 4.87$ kJ/mol NaCl.

(b) Hace varios años la producción anual de cloro en Estados Unidos era cercana a 8500 kilotoneladas métricas. Calcule los requerimientos de energía en MW·h/año que corresponden a esta tasa de producción, suponiendo que todo el cloro se produce por electrólisis a 25°C y la alimentación necesaria de energía es igual a ΔH para el proceso.

9.43. Le encargaron la tarea de determinar el calor estándar de la reacción donde se forma el cloruro de calcio hexahidratado a partir de cloruro de calcio anhidro:

$$CaCl_2(s) + 6\ H_2O(l) \rightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O(s): \quad \Delta\hat{H}_r^\circ\ (\text{kJ/mol}) = ?$$

Por definición, la cantidad deseada es el *calor de hidratación* del cloruro de calcio hexahidratado. No puede llevar a cabo la reacción de hidratación en forma directa, así que recurre a un método indirecto. Primero disuelve 1.00 mol de $CaCl_2$ anhidro en 10.0 mol de agua en un calorímetro y determina que deben eliminarse 64.85 kJ de calor del calorímetro para mantener la temperatura de la solución a 25°C. Luego disuelve 1.00 mol de la sal hexahidratada en 4.00 mol de agua y ve que deben transferirse 32.1 kJ de calor al calorímetro para mantener la temperatura a 25°C.

(a) Emplee estos resultados para calcular el calor de hidratación deseado. (*Sugerencia:* comience por escribir las ecuaciones estequiométricas para los dos procesos de solución.)

(b) Calcule el calor estándar de formación del $CaCl_2$(ac, r = 10) en kJ/mol en relación con Ca(s), $Cl_2(g)$ y $H_2O(l)$ a 25°C.

9.44. Una solución acuosa diluida de ácido sulfúrico a 25°C se usa para absorber amoniaco en un reactor continuo, produciendo así sulfato de amonio, un fertilizante,

$$2\ NH_3(g) + H_2SO_4(ac) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$$

(a) Si el amoniaco entra al absorbedor a 75°C, el ácido sulfúrico entra a 25°C y la solución de producto emerge a 25°C, ¿cuánto calor se debe retirar de la unidad por mol de $(NH_4)SO_4$ producido? (Todos los datos necesarios de propiedades físicas pueden encontrarse en el Apéndice B.)

(b) Estime la temperatura final si el reactor del inciso (a) es adiabático y el producto de la solución contiene 1.00 mol% de sulfato de amonio. Considere que la capacidad calorífica de la solución es la del agua líquida pura [4.184 kJ/(kg·°C)].

(c) En un reactor real (con aislamientro imperfecto la temperatura final de la solución ¿sería menor, igual o mayor que el valor calculado en el inciso (b), o no puede saberlo sin contar con más información? Explique su respuesta en forma breve.

9.45. Una solución de ácido sulfúrico de 2.00 mol% se neutraliza con una solución de hidróxido de sodio de 5.00 mol% en un reactor continuo. Todos los reactivos entran a 25°C. El calor estándar de solución del sulfato de sodio es −1.17 kJ/mol Na_2SO_4, y las capacidades caloríficas de todas las soluciones pueden considerarse iguales a las del agua pura líquida [4.184 kJ/(kg·°C)].

(a) ¿Cuánto calor (kJ/kg solución de ácido alimentada) se debe transferir hacia o desde el reactor (señale qué ocurre) si la solución de producto emerge a 40°C?

(b) Estime la temperatura de la solución producto si el reactor es adiabático, despreciando el calor transferido entre el contenido del reactor y la pared del mismo.

9.46. Una solución 12.0 molar de hidróxido de sodio (GE = 1.37) se neutraliza con 75.0 mL de una solución 4.0 molar de ácido sulfúrico (GE = 1.23) en un recipiente bien aislado.

(a) Estime el volumen de la solución de hidróxido de sodio y la temperatura final de la solución si ambas soluciones de alimentación están a 25°C. Puede considerar que la capacidad calorífica de la solución producida es la del agua líquida pura, el calor estándar de solución del sulfato de sodio es −1.17 kJ/mol, y que el balance de energía se reduce a $Q = \Delta H$ para este proceso intermitente a presión constante.

(b) Mencione varias de las suposiciones adicionales que hizo para llegar al volumen y la temperatura estimados.

9.47. El lavado de amoniaco es uno de muchos procesos para remover dióxido de azufre de los gases de combustión. Dichos gases se burbujean en una solución acuosa de sulfito de amonio y el SO_2 reacciona para formar bisulfito de amonio:

$$(NH_4)_2SO_3(ac) + SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2NH_4HSO_3\ (ac)$$

En los pasos subsecuentes del proceso se obtiene SO_2 concentrado y se regenera al sulfito de amonio, el cual se recircula a la torre lavadora. El dióxido de azufre se oxida y se absorbe en agua para formar ácido sulfúrico o se reduce a azufre elemental.

Los gases de combustión de la caldera de una planta de energía que contienen 0.30% de SO_2 por volumen entran a una torre lavadora a razón de 50,000 mol/h a 50°C. El gas se burbujea en una solución acuosa que contiene 10.0 mol% de sulfito de amonio, que entra a la torre a 25°C. Los efluentes gaseoso y líquido de la torre lavadora emergen ambos a 35°C. Dicha torre retira 90% del SO_2 que entra junto con el gas de combustión. Se analiza el líquido efluente y se determina que contiene 1.5 moles de $(NH_4)_2SO_3$ por mol de NH_4HSO_3. El calor de formación del $(NH_4)_2SO_3$(ac) a 25°C es −890.0 kJ/mol y el del NH_4HSO_3(ac) es −760 kJ/mol. Puede considerar que las capacidades caloríficas de todas las soluciones líquidas son de 4.0 J/(g·°C) y la del gas de combustión puede considerarse igual a la del nitrógeno. La evaporación de agua es despreciable. Calcule la velocidad necesaria de transferencia de calor (kW) hacia o desde la torre lavadora.

9.48. Un gas natural se analiza y se determina que consta de 87.5% v/v (porcentaje de volumen) de metano, 7.0% de etano, 2.0% de propano y 3.5% de N_2 (no combustible).

(a) Calcule los valores superior e inferior de calentamiento de este combustible en kJ/mol usando los calores de combustión de la tabla B.1.

(b) Calcule el valor inferior de calentamiento del combustible en kJ/kg.

(c) Indique, en sus propias palabras, el significado de la cantidad calculada en el inciso (b).

9.49. El **análisis último (elemental)** de cierto carbón consta de una serie de operaciones que dan los porcentajes por masa de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre en el carbón. El valor de calenta-

miento del carbón se determina mejor en un calorímetro, pero puede estimarse con precisión razonable mediante un análisis último aplicando la **fórmula de Dulong**:

$$VSC(\text{kJ/kg}) = 33{,}801(\text{C}) + 144{,}158[(\text{H}) - 0.125(\text{O})] + 9413(\text{S})$$

donde (C), (H), (O) y (S) son las fracciones másicas de los elementos correspondientes. El término 0.125(O) se refiere al hidrógeno enlazado con el agua contenida en el carbón.

(a) Derive una expresión para el valor superior de calentamiento (*VSC*) del carbón en términos de C, H, O y S, y compare su resultado con la fórmula de Dulong. Sugiera un motivo para la diferencia.

(b) Un carbón cuyo análisis último es 75.8% por peso de C, 5.1% de H, 8.2% de O, 1.5% de N, 1.6% de S y 7.8% de cenizas (no combustibles) se quema en el horno de una caldera de una planta de energía. Todo el azufre del carbón forma SO_2. El gas que sale del horno se alimenta por una chimenea alta y se descarga a la atmósfera. La relación ϕ(kg de SO_2 en el gas de chimenea/kJ de valor de calentamiento del combustible) debe ser inferior a un valor específico para que dicha planta de energía cumpla con los reglamentos de la Agencia de Protección Ambiental en lo tocante a las emisiones de azufre. Estime ϕ mediante la fórmula de Dulong para el valor de calentamiento del carbón.

(c) La versión previa de los reglamentos de la EPA (Agencia de Protección Ambiental) especificaba que la fracción molar de SO_2 en el gas de combustión debía ser inferior a una cantidad específica para evitar una costosa multa y hacía necesario instalar una unidad lavadora de gas de combustión muy cara. Cuando esta especificación estaba en vigor, algunos operadores de plantas poco éticos introducían aire puro a la base de la chimenea mientras operaba el horno. Explique brevemente por qué lo hacían y por qué dejaron de hacerlo cuando se introdujo el nuevo reglamento.

9.50. Se sabe que cierto gas combustible contiene metano, etano y monóxido de carbono. Una muestra del gas se carga a un recipiente evacuado de 2.000 litros a 25°C y 2323 mm Hg abs. El recipiente se pesa antes y después de introducirle la carga y se determina que la diferencia de masa es 4.929 g. En seguida, se determina el valor superior de calentamiento del gas en un calorímetro y se obtiene el valor de 841.9 kJ/mol. Calcule la composición molar del gas.

9.51. Un gas combustible que contiene 85.0 mol% de metano y el balance de etano se quema por completo con oxígeno puro a 25°C y los productos se llevan de nuevo a 25°C.

(a) Suponga que el reactor es continuo y tome como base de cálculo 1 mol/s del gas combustible, asuma algún valor para el porcentaje en exceso de oxígeno que se alimenta al reactor (el valor que elija no afectará los resultados), y calcule $-\dot{Q}$(kW), la velocidad a la cual se debe transferir calor desde el reactor.

(b) Ahora suponga que la combustión se lleva a cabo en un reactor intermitente de volumen constante. Tome como base de cálculo 1 mol del gas combustible cargado al reactor, suponiendo cualquier porcentaje en exceso de oxígeno, y calcule $-Q$(kJ). (*Sugerencia*: recuerde la ecuación 9.1-5.)

(c) Explique brevemente por qué los resultados de los incisos (a) y (b) no dependen del porcentaje en exceso de O_2 y por qué no cambiarían si se alimentara al reactor aire en vez de oxígeno puro.

9.52. Se alimenta una mezcla de aire y una aspersión fina de gasolina a temperatura ambiente (la del aire del exterior) a un conjunto de cilindros con pistones de un motor automotriz. Las mezclas combustibles se encienden con chispas en un cilindro tras otro y el incremento rápido consecuente de temperatura en los cilindros hace que los productos de combustión se expandan e impulsen a los pistones. El movimiento ascendente y descendente de los pistones se transforma en movimiento rotatorio del árbol, que a su vez se transmite por un sistema de ejes y engranajes e impulsa el auto.

Considere un auto que circula en un día en que la temperatura ambiente es 298 K y suponga que la velocidad de pérdida de calor del motor hacia el aire externo está dada por la fórmula

$$-\dot{Q}_1\left(\frac{\text{kJ}}{\text{h}}\right) \approx \frac{15 \times 10^6}{T_a(\text{K})}$$

donde T_a es la temperatura ambiente.

(a) Considere que la gasolina es líquida y tiene una gravedad específica de 0.70 y su valor superior de calentamiento es de 49.0 kJ/g, suponga que la combustión es total y que los productos de combustión que salen del motor están a 298 K, y calcule la velocidad mínima de alimentación de gasolina (gal/h) requerida para producir un trabajo de flecha de 100 hp.

(b) Si los gases de combustión están a una temperatura muy superior a 298 K (lo cual es un hecho), el trabajo suministrado por los pistones ¿es mayor o menor que el valor determinado en el inciso (a)? Explique.

(c) Si la temperatura ambiente fuese mucho menor de 298 K, el trabajo de la flecha de los pistones disminuiría. Indique dos motivos.

9.53. El valor de calentamiento de un aceite combustible se medirá en un calorímetro de bomba de volumen constante. La bomba se carga con oxígeno y 0.00215 lb_m del combustible, y después se sella y se sumerge en un recipiente aislado que contiene agua. La temperatura inicial del sistema es 77.00°F. La mezcla de combustible-oxígeno se enciende y el combustible se consume por completo. Los productos de combustión son $CO_2(g)$ y $H_2O(v)$. La temperatura final del calorímetro es 87.06°F. La masa del calorímetro, incluyendo la bomba y su contenido, es 4.62 lb_m, y la capacidad calorífica promedio del sistema (C_v) es 0.900 Btu/(lb_m·°F).

(a) Calcule $\Delta\hat{U}_c^\circ$ (Btu/lbm de aceite) para la combustión del aceite a 77°F. Explique sus cálculos.

(b) ¿Qué más necesitaría saber para determinar el valor superior de calentamiento del aceite?

9.54. Se quema vapor de metanol con un exceso de aire en una cámara de combustión catalítica. El metanol líquido, en un inicio, a 25°C, se vaporiza a 1.1 atm y se calienta a 100°C; el vapor se mezcla con aire precalentado a 100°C, y la corriente combinada se alimenta al reactor a 100°C y 1 atm. El efluente del reactor emerge a 300°C y 1 atm. El análisis del gas producido da una composición en base seca de 4.8% CO_2, 14.3% O_2 y 80.9% de N_2.

(a) Calcule el porcentaje en exceso de aire aportado y el punto de rocío del gas producido.

(b) Tomando como base 1 g-mol de metanol quemado, calcule el calor (kJ) necesario para vaporizar y calentar la alimentación de metanol, y el calor (kJ) que debe transferirse desde el reactor.

9.55. Metano a 25°C se quema en una caldera con 10.0% de aire en exceso precalentado a 100°C. Noventa por ciento de la alimentación de metano se consume, el gas producido contiene 10.0 mol de CO_2/mol de CO, y los productos de combustión salen del horno a 400°C.

(a) Calcule el calor transferido del horno $-\dot{Q}$(kW), para una base de 1000 mol de CH_4 alimentado/s. (Entre mayor es el valor de $-\dot{Q}$, más vapor se produce en la caldera.)

(b) Diga si los siguientes cambios aumentarán o disminuirán la velocidad de producción de vapor. (Suponga que la velocidad de alimentación del combustible y la fracción de conversión del metano permanecen constantes.) Dé una breve explicación de sus respuestas. (i) Aumentar la temperatura del aire de entrada; (ii) aumentar el porcentaje de aire en exceso para una temperatura dada del gas de combustión; (iii) aumentar la selectividad de formación de CO_2 respecto al CO en el horno; y (iv) aumentar la temperatura del gas de combustión.

9.56. Un combustible gaseoso que contiene metano y etano se quema con aire en exceso. El combustible entra al horno a 25°C y 1 atm, y el aire entra a 200°C y 1 atm. El gas de combustión sale del horno a 800°C y 1 atm y contiene 5.32 mol% de CO_2, 1.60% CO, 7.32% O_2, 12.24% H_2O y el balance de N_2.

(a) Calcule los porcentajes molares de metano y etano en el gas combustible y el porcentaje de aire en exceso alimentado al reactor.

(b) Calcule el calor (kJ) transferido desde el reactor por metro cúbico de gas combustible alimentado.

9.57. Cierto carbón contiene 73.0% por peso de C, 4.7% de H (sin incluir el hidrógeno de la humedad del carbón), 3.7% de S, 6.8% de H_2O y 11.8% de cenizas. El carbón se quema a razón de 50,000 lb_m/h en la caldera de una planta de energía con 50% de aire en exceso del necesario para oxidar todo el carbono del carbón hasta CO_2. El aire y el carbón se alimentan ambos a 77°F y 1 atm. Se analiza el residuo sólido del horno y se determina que contiene 28.7% por peso de C, 1.6% de S, y el balance de cenizas. El azufre del carbón oxidado en el horno se transforma en $SO_2(g)$. De las cenizas en el carbón, 30% emerge en el residuo sólido y el balance se emite junto con los gases de combustión como carboncillos. El gas de combustión y el residuo sólido emergen del horno a 600°F. El valor superior de calentamiento del carbón es 18,000 Btu/lb_m.

(a) Calcule las velocidades de flujo másico de todos los componentes del gas de combustión y la velocidad de flujo volumétrico de dicho gas. (Ignore la contribución del carboncillo en este último cálculo, y suponga que el gas de combustión contiene una cantidad insignificante de CO.)

(b) Suponga que la capacidad calorífica del residuo sólido del horno es 0.22 Btu/(lb_m·°F), la del gas de combustión es la capacidad calorífica por masa unitaria de nitrógeno, y 35% del calor generado en el horno se usa para producir electricidad. ¿A qué velocidad en MW se produce electricidad?

(c) Calcule la proporción (calor transferido del horno)/(valor de calentamiento del combustible). ¿Por qué es menor de uno esta proporción?

(d) Suponga que la alimentación de aire al horno se precalentara en vez de alimentarse a temperatura ambiente, pero que todo lo demás (velocidades de alimentación, temperaturas de salida y fracción de conversión del carbón) fuera igual. ¿Qué efecto tendría este cambio sobre la proporción calculada en el inciso (c)? Explique. Sugiera un método económico para lograr este precalentamiento.

9.58. Una mezcla de metano, etano y argón a 25°C se quema con exceso de aire en la caldera de una planta de energía. Los hidrocarburos del combustible se consumen por completo. Las siguientes definiciones de variables se emplearán en este problema:

x_m = fracción molar del metano en el combustible
x_a = fracción molar de argón en el combustible
P_{xs} (%) = porcentaje de aire en exceso alimentado al horno
T_a(°C) = temperatura del aire de entrada
T_s(°C) = temperatura del gas de combustión
r = proporción de CO_2 respecto al CO en el gas de combustión (mol CO_2/mol CO)
$\dot{Q}$ (kW) = velocidad de transferencia de calor del horno a los tubos de la caldera

(a) Sin hacer cálculos, dibuje las formas de las curvas que esperaría obtener al graficar $\dot{Q}$ contra (i) x_m, (ii) x_a, (iii) P_{xs}, (iv) T_a, (v) T_s, y (vi) r, suponiendo en cada caso que las otras variables se mantienen constantes. Dé una breve explicación sobre su razonamiento para cada curva.

(b) Tomando como base 1.00 mol/s de gas combustible, dibuje y marque el diagrama de flujo y derive expresiones para las velocidades de flujo molar de los componentes del gas de combustión en términos de x_m, x_a, P_{xs} y r. Luego, tome como referencias los elementos a 25°C, prepare y llene una tabla de entalpias de entrada-salida para el horno y derive expresiones para las entalpias molares específicas de los componentes de la alimentación y el gas de combustión en términos de T_a y T_s.

(c) Calcule $\dot{Q}$(kW) para x_m = 0.85 mol CH_4/mol, x_a = 0.05 mol Ar/mol, P_{xs} = 5%, r = 10.0 mol CO_2/mol CO, T_a = 150°C, y T_s = 700°C. (*Solución:* $\dot{Q} = -655$ kW.)

***(d)** Prepare una hoja de cálculo que tenga columnas para x_m, x_a, P_{xs}, T_a, r, T_s y $\dot{Q}$, más columnas para cualesquiera otras variables que pueda necesitar para calcular $\dot{Q}$ a partir de los valores dados de las seis variables precedentes (es decir, velocidades de flujo molar de los componentes y entalpias específicas). Use una hoja de cálculo para generar gráficas de $\dot{Q}$ contra cada una de las siguientes variables en los rangos especificados:

x_m = 0.00 − 0.85 mol CH_4/mol
x_a = 0.01 − 0.05 mol Ar/mol
P_{xs} = 0% − 100%
T_a = 25°C − 250°C
r = 1 − 100 mol CO_2/mol CO (que el eje r sea logarítmico)
T_s = 500°C − 1000°C

Al generar cada gráfica, emplee los valores de las variables del inciso (c) como base. (Por ejemplo, genere una gráfica de $\dot{Q}$ contra x_m para x_a = 0.05, P_{xs} = 5%, etcétera, haciendo variar x_m de 0.00 a 0.85 sobre el eje horizontal.) Si es posible, incluya las gráficas y los datos en la misma hoja de cálculo.

9.59. Una corriente de gas que consta de *n*-hexano en metano se alimenta a un condensador a 60°C y 1.2 atm. El punto de rocío del gas (considerando al hexano como el único componente condensable) es 55°C. El gas se enfría a 5°C en el condensador y se recupera hexano puro como líquido. El gas efluente sale del condensador saturado con hexano a 5°C y 1.1 atm y se alimenta a una caldera a razón de 207.4 L/s, donde se quema con 100% de aire en exceso, el cual entra al horno a 200°C. El gas de combustión sale a 400°C y 1 atm y no contiene monóxido de carbono ni hidrocarburos sin quemar. El calor transferido del horno se usa para generar vapor saturado a 10 bar a partir de agua líquida a 25°C.

(a) Calcule las fracciones molares de hexano en la alimentación al condensador y las corrientes de gas producido y la velocidad de condensación de hexano (litros de condensado/s).

(b) Calcule la velocidad a la cual se debe transferir calor del condensador (kW) y la velocidad de generación de vapor en la caldera (kg/s).

9.60. En el diseño preliminar de un horno para caldera industrial, el metano a 25°C se quema en su totalidad con 20% de aire en exceso, también a 25°C. La velocidad de alimentación del metano es 450 kmol/h. Los gases calientes de combustión salen del horno a 300°C y se descargan a la atmósfera. El calor transferido desde el horno ($\dot{Q}$) se utiliza para transformar el agua de alimentación de la caldera a 25°C en vapor sobrecalentado a 17 bar y 250°C.

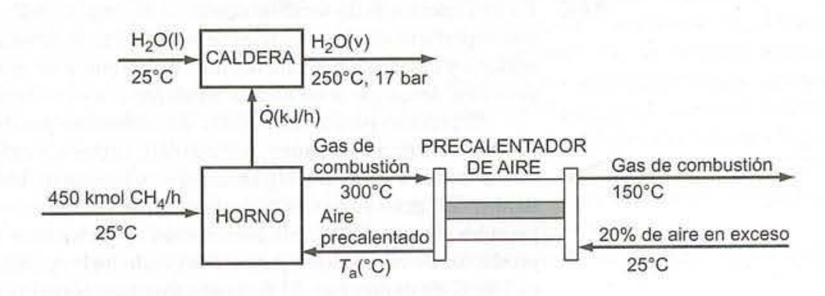
Emplee las siguientes capacidades caloríficas aproximadas [kJ/(mol·°C)] para resolver este problema: CH_4(g) = 0.0431, CO_2(g) = 0.0423, H_2O(g) = 0.0343, O_2(g) = 0.0312, N_2(g) = 0.0297.

(a) Dibuje y marque un diagrama de flujo para este proceso [éste debe ser similar al que se muestra en el inciso (b) sin el precalentador] y calcule la composición del gas que sale del horno. Después, empleando las capacidades caloríficas constantes dadas, calcule la capacidad calorífica molar promedio del gas. (Vea la ecuación 8.3-13.) Por último, calcule $\dot{Q}$ (kJ/h) y la velocidad de producción de vapor en la caldera (kg/h).

---

*Problema de computadora.

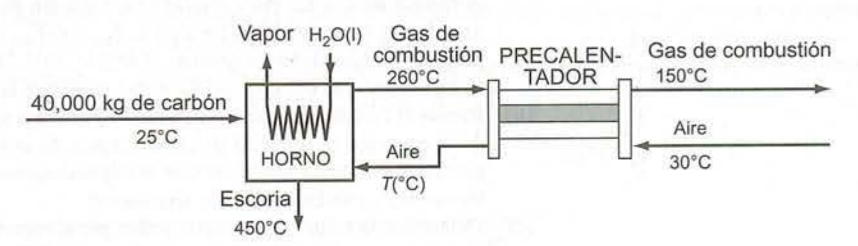
(b) En el diseño real de la caldera, el aire alimentado a 25°C y el gas de combustión que sale del horno a 300°C pasan por un intercambiador de calor (el *precalentador de aire*). El gas de combustión se enfría a 150°C en el precalentador y luego se descarga a la atmósfera, y el gas calentado se alimenta al horno.



Calcule la temperatura del aire que entra al horno (se requiere una solución por prueba y error) y la velocidad de producción de vapor (kg/h).

(c) Explique por qué el precalentamiento del aire incrementa la velocidad de producción de vapor. (*Sugerencia:* use el balance de energía del horno en su explicación.) ¿Por qué tiene sentido para la economía emplear el gas de combustión como medio de calentamiento?

9.61. Un carbón bituminoso se quema con aire en el horno de una caldera. El carbón se alimenta a razón de 40,000 kg/h y tiene un análisis último de 76% por peso de C, 5% de H, 8% de O, cantidades despreciables de N y S, y 11% de cenizas no combustibles (vea el problema 9.49), y su valor superior de calentamiento es de 25,700 kJ/kg. El aire entra al precalentador a 30°C y 1 atm con humedad relativa del 30%, intercambia calor con el gas de combustión caliente que sale de horno y entra al mismo a temperatura T_a(°C). El gas de combustión contiene 7.71 mol% de CO_2 y 1.29 mol% de CO en *base seca*, y el balance es una mezcla de O_2, N_2 y H_2O. Sale del horno a 260°C y se enfría a 150°C en el precalentador. El residuo no combustible (*escoria*) sale del horno a 450°C y tiene una capacidad calorífica de 0.97 kJ/(kg·°C).



(a) Compruebe que la proporción aire-combustible es 16.1 metros cúbicos estándar/kg de carbón y que el gas de combustión contiene 4.6% de H_2O por volumen.

(b) Calcule la velocidad de enfriamiento necesaria para enfriar el gas de combustión de 260°C a 150°C y la temperatura a la cual se precalienta el aire. (*Nota:* se requiere un cálculo por prueba y error.)

(c) Si 60% del calor transferido del horno ($-\dot{Q}$) se utiliza para producir vapor saturado a 30 bar a partir de la alimentación de agua líquida a la caldera a 50°C, ¿a qué velocidad (kg/h) se genera vapor?

9.62. Se quema monóxido de carbono con aire en exceso a 1 atm en un reactor adiabático. Los reactivos se alimentan a 25°C y la temperatura final (es decir, la temperatura de flama adiabática) es 1400°C.

(a) Calcule el porcentaje de aire en exceso alimentado al reactor.

(b) Si se incrementara el porcentaje de aire en exceso, ¿cómo se modificaría la temperatura de flama adiabática y por qué?

9.63. Un gas natural que contiene 82.0 mol% de CH_4 y el balance de C_2H_6, se quema con 20% de aire en exceso en un horno de caldera. El gas combustible entra al horno a 298 K, y el aire se precalienta a 423 K. Se puede considerar que las capacidades caloríficas de los componentes del gas de combustión tienen los siguientes valores constantes:

$$CO_2: \quad C_p = 50.0 \text{ J/(mol·K)}$$
$$H_2O(v): \quad C_p = 38.5 \text{ J/(mol·K)}$$
$$O_2: \quad C_p = 33.1 \text{ J/(mol·K)}$$
$$N_2: \quad C_p = 31.3 \text{ J/(mol·K)}$$

(a) Suponiendo que el combustible se quema por completo, calcule la temperatura de flama adiabática.

(b) ¿Cómo cambiaría la temperatura de flama si se incrementara el porcentaje de aire en exceso? ¿Cómo cambiaría si aumentara el porcentaje de metano en el combustible? Explique ambas respuestas en forma breve.

9.64. En una operación de recubrimiento, se asperja un polímero (plástico) disuelto en acetona líquida sobre una superficie sólida y después se sopla sobre la misma una corriente de aire caliente para vaporizar la acetona y dejar una película residual de polímero de grosor uniforme. Como las normas ambientales no permiten descargar acetona a la atmósfera, se debe evaluar una propuesta para incinerar la corriente.

El proceso propuesto emplea dos columnas paralelas que contienen lechos de partículas sólidas. La corriente de aire-acetona, que contiene acetona y oxígeno en proporción estequiométrica, entra a uno de los lechos a 1500 mm Hg absoluta a velocidad de 1410 metros cúbicos estándar por minuto. Las partículas del lecho se han precalentado y transfieren calor al gas. La mezcla se enciende cuando su temperatura alcanza 562°C y la combustión se lleva a cabo con rapidez y en forma adiabática. Después, los productos de combustión pasan al segundo lecho y calientan las partículas del mismo, enfriándose hasta 350°C en el proceso. El flujo se cambia en forma periódica de manera que el lecho de salida que se calienta se transforma en el precalentador del gas de alimentación/reactor de combustión y viceversa.

Emplee los siguientes valores promedio para C_p[kJ/(mol·°C)] para resolver las siguientes preguntas: 0.126 para el C_3H_6O, 0.033 para el O_2, 0.032 para el N_2, 0.052 para el CO_2, y 0.040 para el $H_2O(v)$.

(a) Si la saturación relativa de acetona en la corriente de alimentación es 12.2%, ¿cuál es la temperatura de la corriente?

(b) Determine la composición del gas tras la combustión, suponiendo que toda la acetona se convierte en CO_2 y H_2O, y estime la temperatura de esta corriente.

(c) Calcule las velocidades (kW) a las cuales se transfiere calor de las partículas del lecho de entrada al gas de alimentación antes de la combustión, y de los gases de combustión a las partículas del lecho de salida. Sugiera una alternativa al método de cambio de alimentación a los lechos que permita obtener los mismos resultados.

9.65. Se quema *n*-pentano líquido a 25°C con 30% de oxígeno en exceso (no con aire) alimentado a 75°C. La temperatura de flama adiabática es T_{ad}(°C).

(a) Tomando como base de cálculo 1.00 mol de C_5H_{12}(l) quemado, realice un balance de energía sobre el reactor adiabático para derivar una ecuación de la forma $f(T_{ad}) = 0$, donde $f(T_{ad})$ es un polinomio de cuarto orden $[f(T_{ad}) = c_0 + c_1T_{ad} + c_2T_{ad}^2 + c_3T_{ad}^3 + c_4T^4_{ad}]$. Si su derivación es correcta, la proporción c_0/c_4 debe ser igual a -6.892×10^{14}. Después, resuelva la ecuación para determinar T_{ad}. (Esta solución se obtiene con facilidad mediante la herramienta *goalseek* de la hoja de cálculo.)

(b) Repita el cálculo del inciso (a) usando en forma sucesiva los dos, tres y cuatro primeros términos de la ecuación polinomial de cuarto orden. Si la solución del inciso (a) se considera exacta, ¿qué porcentaje de error se asocia con las aproximaciones lineal (de dos términos), cuadrática (de tres términos) y cúbica (de cuatro términos)?

(c) Determine la solución de cuarto orden por el método de Newton (Apéndice A.2), tomando la aproximación lineal como primera opción y deteniéndose cuando $|f(T_{ad})| < 0.01$.

(d) ¿Por qué la solución de cuarto orden es cuando mucho una aproximación y quizá mala? (*Sugerencia:* examine las condiciones de aplicabilidad de las fórmulas de capacidad calorífica que encontró en la tabla B.2.)

9.66. Se quema metano con 25% de aire en exceso en un reactor adiabático continuo. El metano entra al reactor a 25°C y 1.10 atm a velocidad de 5.50 L/s y el aire de entrada está a 150°C y 1.1 atm. La combustión en el reactor es total y el gas efluente del mismo emerge a 1.05 atm. Calcule (a) la temperatura y (b) los grados de sobrecalentamiento del efluente del reactor. (Considere que el agua es la única especie condensable de dicho efluente.)

[12]**9.67.** Metano y 30% de aire en exceso se alimentarán a un reactor de combustión. Un técnico inexperto confunde las instrucciones y carga los gases juntos en la proporción requerida a un tanque cerrado al vacío. (Se suponía que los gases debían alimentarse en forma directa al reactor.) El contenido del tanque cargado está a 25°C y 4.00 atm absoluta.

(a) Calcule la energía interna estándar de combustión de la reacción de combustión del metano, $\Delta \hat{U}_c^\circ$(kJ/mol), tomando al CO_2(g) y H_2O(v) como posibles productos. Después, pruebe que si la capacidad calorífica a presión constante de una especie de gas ideal es independiente de la tempe-

[12] Versión modificada de un problema en D.A. Crowl, D. W. Hubbard, y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, AICHE Center for Chemical Process Safety, New York.

ratura, la energía interna específica de esa especie a temperatura T(°C) en relación con la misma especie a 25°C está dada por la expresión

$$\hat{U} = (C_p - R_g)(T - 25°C)$$

donde R_g es la constante de los gases. Utilice esta fórmula en la siguiente parte del problema.

(b) Desea calcular la temperatura máxima, $T_{máx}$(°C), y la presión correspondiente, $P_{máx}$(atm), que el tanque tendría que soportar si la mezcla que contiene se encendiera por accidente. Tomando como referencia a las especies moleculares a 25°C y tratando a todas las especies como gases ideales, prepare una tabla de energías internas de entrada-salida para el proceso de combustión de sistema cerrado. Al derivar expresiones para cada $\hat{U}_i$ en las condiciones finales del reactor ($T_{máx}$, $P_{máx}$), utilice los siguientes valores aproximados para C_{pi}[kJ/(mol·°C)]: 0.033 para el O_2, 0.032 para el N_2, 0.052 para el CO_2 y 0.040 para el H_2O(v). Después, realice un balance de energía y la ecuación de estado de los gases ideales para realizar los cálculos necesarios.

(c) ¿Por qué podrían ser menores la temperatura y presión alcanzadas en un tanque real respecto a los valores calculados en el inciso (a)? (Diga varias razones.)

(d) Piense cómo podría encenderse por accidente el contenido del tanque. Su lista debe sugerir por qué los reglamentos de seguridad aceptados en la planta prohíben almacenar mezclas de vapores combustibles.

***9.68.** El gas natural que contiene metano, etano y propano se quemará con aire húmedo. Se calculará la temperatura de flama adiabática a partir de los valores específicos de las siguientes cantidades:

$y_{CH_4}, y_{C_2H_6}, y_{C_3H_8}$ = fracciones molares de los componentes del combustible
T_f, T_a = temperaturas de entrada del combustible y el aire, °C
P_{xs} = porcentaje de aire en exceso
y_{wo} = fracción molar de agua en el aire de entrada

(a) Sin hacer cálculos, prediga la dirección del cambio (aumento, disminución o ninguno) en la temperatura de flama adiabática que esperaría para un aumento de (i) y_{CH_4} con $y_{C_3H_8}$ constante, (ii) T_f, (iii) T_a, (iv) P_{xs} y (v) y_{W0}. Indique de manera breve su razonamiento para cada variable.

(b) Tomando como base 1 g-mol de gas natural, calcule los gramos-mol de cada especie molecular en las corrientes de alimentación y de producto suponiendo combustión total y formación despreciable de CO. La respuesta debe expresarse en términos de las variables mencionadas antes.

(c) Las siguientes son expresiones para las entalpias específicas de los componentes de la alimentación y el producto, en relación con sus elementos a 25°C.

$$\hat{H}_i(\text{kJ/mol}) = a_i + b_iT + c_iT^2 + d_iT^3 + e_iT^4, \quad T \text{ en °C}$$

Sustancia (*i*)	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^5$	$d \times 10^8$	$e \times 10^{12}$
(1) CH_4	−75.72	3.431	2.743	0.122	−2.75
(2) C_2H_6	−85.95	4.937	6.96	−1.939	1.82
(3) C_3H_8	−105.6	6.803	11.30	−4.37	7.928
(4) N_2	−0.7276	2.900	0.110	0.191	−0.7178
(5) O_2	−0.7311	2.910	0.579	−0.2025	0.3278
(6) H_2O(v)	−242.7	3.346	0.344	0.2535	−0.8982
(7) CO_2	−394.4	3.611	2.117	−0.9623	1.866

Derive la expresión dada para la entalpia específica del metano a partir de los datos de capacidad calorífica de la tabla B.2. Después demuestre que ΔH para el reactor está dada por una expresión de la forma

$$\Delta H = \alpha_0 + \alpha_1T + \alpha_2T^2 + \alpha_3T^3 + \alpha_4T^4$$

*Problema de computadora.

donde T es la temperatura del producto y

$$\alpha_0 = \sum_{i=4}^{7} (n_i)_{\text{salida}} a_i - \sum_{i=1}^{3} (n_i)_{\text{entrada}} \hat{H}_i(T_f) - \sum_{i=4} (n_i)_{\text{entrada}} \hat{H}_i(T_a)$$

$$\alpha_1 = \sum_{i=4}^{7} (n_i)_{\text{salida}} b_i \qquad \alpha_3 = \sum_{i=4}^{7} (n_i)_{\text{salida}} d_i$$

$$\alpha_2 = \sum_{i=4}^{7} (n_i)_{\text{salida}} c_i \qquad \alpha_4 = \sum_{i=4}^{7} (n_i)_{\text{salida}} e_i$$

(d) Escriba un programa de hoja de cálculo para tomar como valores de entrada y_{CH_4}, $y_{C_3H_8}$, T_f, T_a, P_{xs} y y_{W0}, y resolver la ecuación de balance de energía $[\Delta H(T) = 0]$ para determinar la temperatura de flama adiabática. Corra el programa para los siguientes conjuntos de valores variables de entrada:

Variable	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
y_{CH_4}	0.75	0.86	0.75	0.75	0.75	0.75
$y_{C_3H_8}$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
T_f(°C)	40	40	150	40	40	40
T_a(°C)	150	150	150	250	150	150
P_{xs}	25%	25%	25%	25%	100%	25%
y_{W0}	0.0306	0.0306	0.0306	0.0306	0.0306	0.10

Sugerencia: cerca de la parte superior de la hoja de cálculo, escriba los valores de *a*, *b*, *c*, *d* y *e* para cada especie. Comenzando varias filas por debajo de la última de estas entradas, indique en la columna A los marcadores para las variables de entrada y todas las variables calculadas (velocidades de flujo molar de los componentes, entalpias específicas, T_{ad}, α_0, α_1,..., α_4, ΔH), e introduzca en las columnas adyacentes los valores correspondientes o las fórmulas para estas variables en corridas sucesivas. (*Solución para la corrida 1:* T_{ad} = 1743.1°C.)

(e) Escriba un programa de computadora para llevar a cabo los cálculos anteriores usando la regla de Newton (Apéndice A.2), con una suposición inicial de 1000°C para cada corrida. Establezca un límite para el número de iteraciones en caso de que el programa no alcance la convergencia.

9.69. El acetileno se produce por pirolización —descomposición a alta temperatura— del gas natural (sobre todo metano):

$$2\ CH_4(g) \rightarrow C_2H_2(g) + 3\ H_2$$

El calor necesario para mantener esta reacción endotérmica se suministra aportando oxígeno al reactor y quemando una porción del metano para formar principalmente CO y algo de CO_2.

La siguiente es una versión simplificada del proceso. Una corriente de gas natural, que para los fines de este problema puede considerarse como metano puro, y una corriente que contiene 96.0 mol% de oxígeno y el balance de nitrógeno se precalientan de 25°C a 650°C. Las corrientes se combinan y se alimentan a un convertidor adiabático, donde la mayor parte del metano y todo el oxígeno se consumen y el gas producido se enfría con rapidez a 38°C en cuanto emerge del convertidor. El tiempo de residencia en el convertidor es menos de 0.01 s, lo bastante bajo para evitar que la mayor parte del metano (pero no todo) se descomponga para formar hidrógeno y partículas sólidas de carbono (hollín). Del carbono en la alimentación, 5.67% sale como hollín.

El efluente enfriado pasa por un filtro de carbón que remueve el hollín. El gas limpio se comprime entonces, y se alimenta a una columna de absorción, donde entra en contacto con el solvente líquido recirculado dimetilformamida, o DMF (PM = 73.09). El gas desprendido del absorbedor contiene todo el hidrógeno y el nitrógeno, 98.8% del CO y 95% del metano del gas que se alimenta a la columna. El solvente "pobre" que se alimenta al absorbedor es en esencia DMF pura; y el solvente "rico" que sale de la columna contiene toda el agua y el CO_2 y 99.4% del acetileno del gas alimentado. Se analiza este solvente y se encuentra que contiene 1.55 mol% de C_2H_2, 0.68% CO_2, 0.055% CO, 0.055% CH_4, 5.96% H_2O y 91.7% de DMF.

El solvente rico pasa a un proceso de separación de unidades múltiples, del cual emergen tres corrientes. Una —el *producto gaseoso*— contiene 99.1 mol% de C_2H_2, 0.059% H_2O y el balance de CO_2; la segunda —el *gas de agotamiento*— contiene metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua; y la tercera —el *solvente regenerado*— es la DMF líquida alimentada al absorbedor.

Se diseña una planta para producir 5 Tm/día de gas. Calcule las siguientes cantidades:

(a) Las velocidades de flujo necesarias (SCMH) de las corrientes de alimentación de metano y oxígeno.

(b) Las velocidades de flujo molar (kmol/h) y las composiciones del gas alimentado al absorbedor, el gas que se desprende del absorbedor y el gas de agotamiento.

(c) La velocidad de circulación de la DMF (kmol/h).

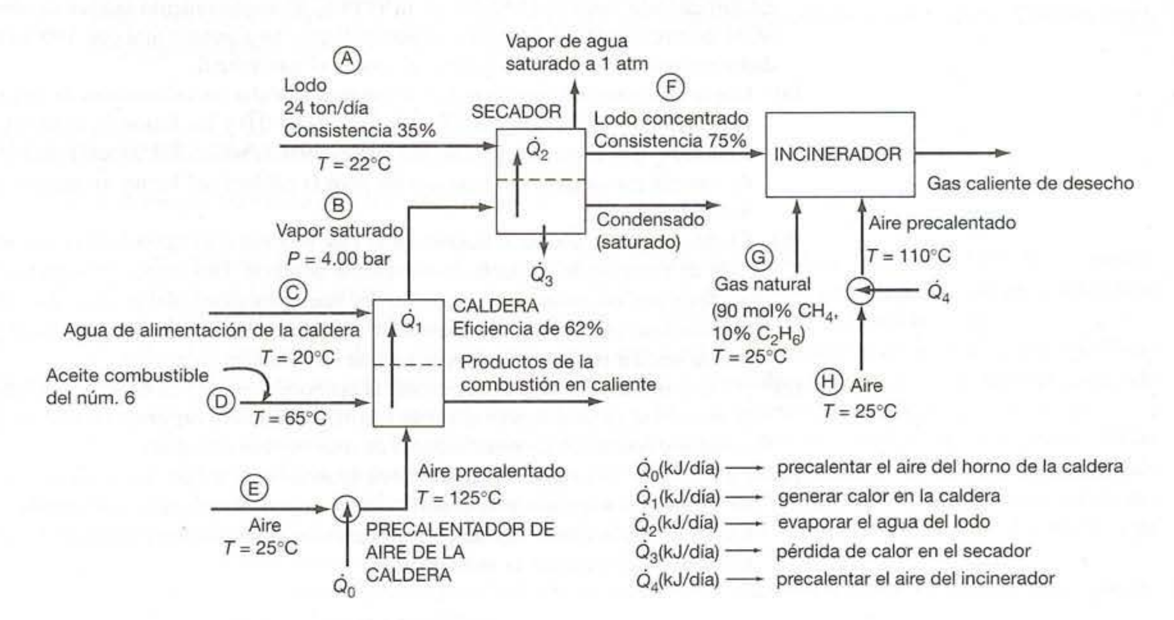
(d) El rendimiento total de producto (mol de C_2H_2 en el gas producido/mol de CH_4 en la alimentación al reactor), y la fracción que esta cantidad representa con respecto al valor teórico máximo.

(e) Los requerimientos totales de calentamiento (kW) para los precalentadores de alimentación de metano y oxígeno.

(f) La temperatura lograda en el convertidor.

[13]9.70. La planta de tratamiento de aguas de desecho de la Compañía Papelera Ossabaw genera cerca de 24 toneladas de lodo al día (1 tonne (Tm) = 1 ton métrica = 1000 kg). La *consistencia* del lodo es de 35%, lo cual implica que contiene 35% por peso de sólidos y el balance de líquidos. La planta invierte en la actualidad 40 dólares/Tm para disponer de los lodos en un relleno sanitario. El ingeniero ecologista de la planta ha determinado que si se pudiera incrementar la consistencia del lodo a 75%, éste se podría incinerar (quemar) para generar energía útil y eliminar el problema ambiental asociado con el desecho en el relleno sanitario.

El siguiente es el diagrama de flujo del diseño preliminar del proceso de tratamiento propuesto para el lodo. Para simplificar, supondremos que el líquido del lodo es sólo agua:



Descripción del proceso: El lodo de la planta de tratamiento de agua de desecho (Corriente Ⓐ) pasa por un secador donde se vaporiza una porción de agua del lodo. El calor necesario para la vaporización proviene de la condensación de vapor saturado a 4.00 bar (Corriente Ⓑ). El vapor que se alimenta al secador se produce en la caldera de la planta, que funciona con aceite, a partir del agua de alimentación a 20°C (Corriente Ⓒ). El calor requerido para producir el vapor se transfiere del horno de la caldera en donde se quema aceite combustible (Corriente Ⓓ) con 25% de aire en exceso (Corriente Ⓔ). El lodo concentrado que viene del secador (Corriente Ⓕ), que tiene una consistencia de 75%, se alimenta a un incinerador. El valor de calentamiento del lodo es insuficiente para mantener la temperatura del incinerador lo bastante alta para lograr la combustión total, de modo que se utiliza gas natural como combustible suplementario (Corriente Ⓖ). Una corriente de aire del exterior a 25°C (Corriente Ⓗ) se calienta a 110°C y se alimenta al incinerador junto con el lodo concentrado y el gas natural. El gas de desecho del incinerador se descarga a la atmósfera.

[13] Problema planteado a partir del material aportado por Joseph Lemanskai, de Kymberly-Clark Corporation, y Morton Barlaz, de la Universidad Estatal de Carolina del Norte.

Aceite combustible: un aceite combustible del número 6 de bajo contenido de azufre. Su análisis último (elemental) con base en el peso es 87% C, 10% H, 0.84% S y el balance de oxígeno, nitrógeno y cenizas no volátiles. El valor superior de calentamiento del aceite es 3.75×10^4 kJ/kg y su capacidad calorífica es $C_p = 1.8$ kJ/(kg·°C).

Caldera: la caldera tiene una eficiencia de 62%, lo cual significa que 62% del valor de calentamiento del aceite combustible quemado se usa para producir vapor saturado a 4.00 bar a partir del agua de alimentación de la caldera a 20°C. Se alimentan aceite combustible a 65°C y aire seco a 125°C al horno de la caldera. La velocidad de alimentación del aire es 25% en exceso de la cantidad necesaria en teoría para el consumo total del combustible.

Lodo: el lodo de la planta de tratamiento de aguas contiene 35% p/p de sólidos (S) y el balance de líquidos (los cuales, para los fines del problema, pueden tratarse como agua sola) y entra al secador a 22°C. El lodo incluye numerosas especies orgánicas volátiles, algunas de las cuales pueden ser tóxicas y de un hedor terrible. La capacidad calorífica de los sólidos es casi constante, de 2.5 kJ/(kg·°C).

Secador: tiene una eficiencia de 55%, lo cual implica que el calor transferido al lodo, $\dot{Q}_2$, es 55% del calor total perdido por el vapor que se condensa, y el resto, $\dot{Q}_3$, se desprende hacia los alrededores. El secador funciona a 1 atm y el vapor de agua y el lodo concentrado emergen a la temperatura de saturación correspondiente. El vapor condensado sale del secador como líquido saturado a 4.00 bar.

Incinerador: el lodo concentrado tiene un valor de calentamiento de 19,000 kJ/kg de sólidos secos. Para una alimentación de lodo con consistencia de 75%, el incinerador requiere 195 SCM de gas natural/Tm de lodo húmedo [1 SCM = 1 m^3(TPE)]. El requerimiento teórico de aire para el lodo es 2.5 SCM de aire/10,000 kJ de valor de calentamiento. Se alimenta aire con 100% en exceso de la cantidad necesaria en teoría para quemar el lodo y el gas natural.

(a) Use los balances de materia y de energía para calcular las velocidades de flujo másico (Tm/día) de las corrientes Ⓐ, Ⓑ, Ⓒ, Ⓓ, Ⓔ, Ⓕ, Ⓖ y Ⓗ y los flujos de calor $\dot{Q}_0, \dot{Q}_1, \ldots, \dot{Q}_4$ (kJ/día). Considere que el peso molecular del aire es 29.0. (*Precaución:* antes de hacer cálculos de balance de energía prolongados e innecesarios para la caldera del horno, recuerde la eficiencia dada del horno.)

(b) El dinero que se ahorra al instrumentar este proceso corresponde al costo actual de disponer del lodo de desecho de la planta en un relleno sanitario. Dos costos principales para instrumentar el proceso son los costos de instalación del nuevo secador y del incinerador. ¿Qué otros gastos deben tomarse en cuenta al determinar la factibilidad económica del proceso? ¿Por qué la gerencia podría decidir realizar el proyecto aunque no resultase redituable?

(c) ¿Qué oportunidades hay para mejorar la economía energética del proceso? (*Sugerencia:* piense en la necesidad de precalentar el aceite combustible y las corrientes de aire de la caldera y del incinerador y considere las posibilidades de intercambio de calor.)

(d) La fuerza impulsora para introducir este proceso es eliminar el costo ambiental del desecho de lodo. ¿Qué cosas incluye este costo? —es decir, qué penalidades ambientales y riesgos se asocian con el uso de rellenos sanitarios para desechar desperdicios peligrosos?— ¿Qué problemas ambientales podría causar la incineración?

Capítulo 10

Cálculo de balances con ayuda de la computadora

Si estudió los nueve capítulos anteriores, sin duda estará consciente —quizá después de muchas dificultades— de que resolver los problemas de balances de materia y de energía a mano, inclusive para sistemas bastante sencillos, puede ser una tarea prolongada y tediosa. Imagine los cálculos que sería necesario realizar, por ejemplo, ¡para toda una refinería de petróleo! Una alternativa es diseñar un *algoritmo* (un procedimiento sistemático) para hacer los cálculos y luego programar una computadora para instrumentarlo. Esta técnica, ahora bastante común y que se denomina *elaboración de hojas de flujo* (*flowsheeting*), constituye el tema principal de este capítulo.

10.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Definir con claridad y en sus propias palabras los términos *variables de diseño y de estado, simulación modular secuencial en hoja de flujo, simulación de diagrama de flujo basada en ecuaciones, corriente de desgarre (tear stream), bloque de convergencia* y *especificación de diseño.*
- Dada la descripción de un proceso químico de una unidad, determinar el número de grados de libertad e identificar un conjunto de variables de diseño que conduzca a un procedimiento eficiente de cálculo (que minimice el número de ecuaciones que se deben resolver en forma simultánea).
- Dada la descripción de un proceso de unidades múltiples, determinar el número de grados de libertad, identificar un conjunto factible de variables de diseño y si hay ciclos en el diagrama de flujo, identificar variables razonables de la corriente de desgarre y planear el procedimiento de solución. Dibujar un diagrama modular secuencial de bloques para el proceso, insertando los bloques de convergencia necesarios.
- Elaborar una hoja de cálculo para realizar los cálculos de balances de materia y energía para procesos de unidades únicas y múltiples.

10.1 REPASO DEL ANÁLISIS DE GRADOS DE LIBERTAD

Según la definición de la sección 4.3d, los *grados de libertad* de un sistema, n_{df}, son el número de variables del sistema cuyos valores deben especificarse para poder calcular las variables restantes. *Si un sistema está descrito por n_e ecuaciones independientes en n_v variables, entonces $n_{df} = n_v - n_e$.*

- Si $n_{df} = 0$ (p. ej., si hay tres ecuaciones independientes con tres incógnitas), entonces es posible calcular las variables desconocidas del sistema en principio.
- Si $n_{df} > 0$ (p. ej., si se tienen tres ecuaciones con cinco incógnitas, de modo que $n_{df} = 2$), entonces es necesario especificar n_{df} variables como parte de la definición del sistema, y así será posible calcular las variables desconocidas restantes a partir de las ecuaciones del sistema. Las variables que se especifican de manera externa se denominan **variables de diseño**, y las que se calculan a partir de las ecuaciones del sistema se llaman **variables de estado**.

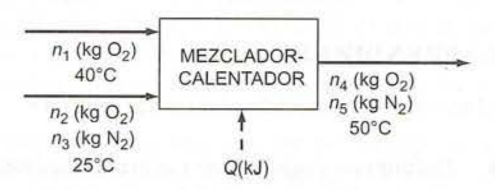
- Si $n_{df} < 0$, hay más ecuaciones que variables, y el proceso está *sobredefinido*: o escribió más ecuaciones de las necesarias (es decir, tres balances de materia para un sistema de dos componentes); o contó mal las variables, quizá porque no marcó el diagrama de flujo completo.

El resto de la presente sección ilustra el análisis de grados de libertad para sistemas cada vez más complejos: primero de una sola unidad de proceso no reactiva, después una sola unidad reactiva, y por último un sistema de varias unidades interconectadas.

10.1a La unidad única de proceso

El número de variables desconocidas para una sola unidad es la suma de las cantidades desconocidas de los componentes o velocidades de flujo de todas las corrientes de entrada y salida, más todas las temperaturas y presiones desconocidas de las corrientes, más las velocidades de transferencia de energía como calor y trabajo. Las ecuaciones disponibles para determinar estas variables desconocidas incluyen balances de materia para cada especie independiente, un balance de energía, relaciones de equilibrio químico y de fase, y relaciones adicionales especificadas entre las variables de proceso.

Consideremos primero un mezclador calentado donde una corriente de oxígeno y nitrógeno a 25°C se mezcla con otra de oxígeno puro a 40°C y la corriente combinada se calienta a 50°C.



El análisis de grados de libertad para este proceso simple sería el siguiente:

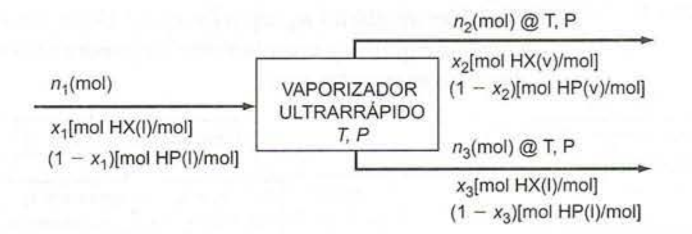
$$
\begin{array}{rl}
 & 6 \text{ variables } (n_1,\ldots, n_5 \text{ y } Q) \\
- & 3 \text{ relaciones (2 balances de materia y 1 balance de energía)} \\
\hline
= & 3 \text{ grados de libertad}
\end{array}
$$

Así, se necesitarían tres especificaciones en el enunciado del problema, a partir de las cuales sería posible resolver las ecuaciones del sistema para despejar todas las incógnitas restantes. Bastaría con especificar los valores de tres de estas variables, lo mismo que dar los valores de dos de dichas variables y una relación entre las masas de las dos corrientes de alimentación. (Convénzase —elija valores para cualquiera de las tres variables y haga los cálculos mentalmente para las tres restantes a partir de las ecuaciones del sistema.)

El siguiente ejemplo ilustra el análisis de grados de libertad para un proceso que incluye equilibrios vapor-líquido entre corrientes efluentes del proceso.

EJEMPLO 10.1-1 ***Análisis de grados de libertad para un vaporizador ultrarrápido***

Una mezcla líquida de *n*-hexano (HX) y *n*-heptano (HP) a alta presión se expone de manera abrupta a una presión más baja. Una porción de la mezcla se evapora, dando una mezcla de vapor rica en hexano (el más volátil de los dos componentes de la alimentación) y una mezcla líquida residual rica en heptano. Ambas corrientes de producto se encuentran en equilibrio a la temperatura T y la presión P; sus composiciones están relacionadas por la ley de Raoult (sección 6.4b).



Las relaciones entre las variables del sistema son las siguientes:

$n_1 = n_2 + n_3$	(balance molar total)	**(1)**
$n_1 x_1 = n_2 x_2 + n_3 x_3$	(balance de hexano)	**(2)**
$x_2 - P = x_3 p^*_{\text{HX}}(T)$	(ley de Raoult)	**(3)**
$(1-x_2)P = (1-x_3)p^*_{\text{HP}}(T)$	(ley de Raoult)	**(4)**
$\log[p^*_{\text{HX}}(T)] = A_{\text{HX}} - B_{\text{HX}} / (T + C_{\text{HX}})$	(ecuación de Antoine)	**(5)**
$\log[p^*_{\text{HP}}(T)] = A_{\text{HP}} - B_{\text{HP}} / (T + C_{\text{HP}})$	(ecuación de Antoine)	**(6)**

Haga un análisis de grados de libertad para este sistema y planee un procedimiento de solución con los siguientes conjuntos de variables de diseño:

1. n_1, x_1, T y x_3.
2. n_2, x_2, n_3 y x_3.
3. n_1, n_2, n_3 y T.

SOLUCIÓN En estas seis ecuaciones hay diez variables —n_1, n_2, n_3, x_1, x_2, x_3, T, P, p^*_{HX}, p^*_{HP}—. En consecuencia, el sistema tiene $10 - 6 = 4$ grados de libertad. Es preciso especificar cuatro de estas variables en el enunciado del problema, y con base en ello calcular las seis variables restantes a partir de las seis ecuaciones dadas. Observe que la dificultad de los cálculos depende esencialmente de cuáles son las cuatro variables especificadas (es decir, de aquellas que son las variables de diseño).

1. ***Variables de diseño n_1, x_1, T y x_3.*** Si se especifican los valores de estas cuatro variables, se podría emplear el siguiente procedimiento directo para resolver las cuatro variables (de estado) restantes.

Especificar valores para n_1, x_1, T y x_3

⇓

$p^*_{\text{HX}} = \cdots$ (de la ecuación 5)
$p^*_{\text{HP}} = \cdots$ (de la ecuación 6)

⇓

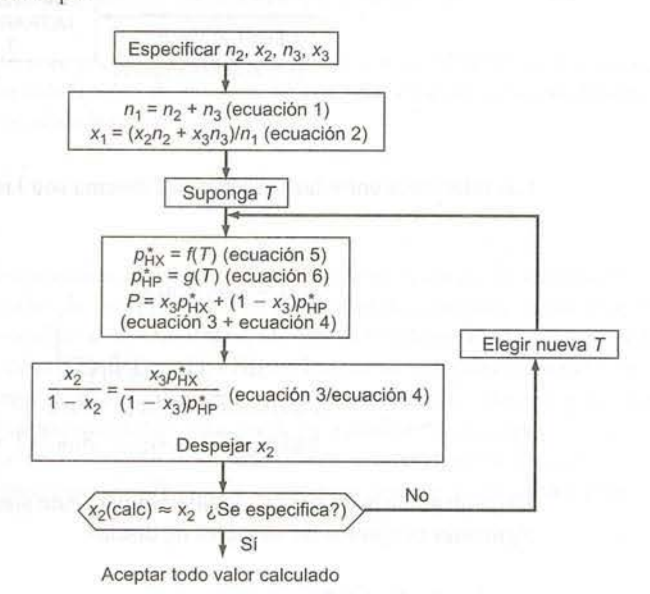
$P = x_3 p^*_{\text{HX}} + (1-x_3)p^*_{\text{HP}}$ (ecuaciones 3 + 4)
$x_2 = x_3 p^*_{\text{HX}} / P$ (ecuación 3)

⇓

$n_2 + n_3 = n_1$ (ecuación 1)
$n_2 x_2 + n_3 x_3 = n_1 x_1$ (ecuación 2)
} Despejar n_2 y n_3

Las primeras cuatro ecuaciones contienen una incógnita cada una y pueden resolverse de manera directa; las dos ecuaciones finales tienen dos incógnitas y son lineales, de modo que también pueden resolverse sin dificultad.

2. ***Variables de diseño n_2, x_2, n_3 y x_3.*** Al elegir estas variables de diseño se requiere un procedimiento de prueba y error bastante largo para resolver las variables restantes. Un posible procedimiento se muestra aquí.



Se pueden emplear diversos métodos para el cálculo por prueba y error, como definir $F(T) = x_2(\text{calc}) - x_2$ (especificada) y emplear la herramienta *goalseek* de la hoja de cálculo y encontrar el valor de T para el cual $F(T) \approx 0$.

3. ***Variables de diseño n_1, n_2, n_3 y T.*** Algunas elecciones de variables de diseño conducen a contradicciones en las ecuaciones del sistema y por tanto no están permitidas. Por ejemplo, la elección de n_1, n_2 y n_3 como variables de diseño está prohibida: una vez que se especifican dos variables cualesquiera de éstas, no puede asignarse un valor a la tercera en forma independiente, sino que debe estimarse mediante la ecuación 1.

AUTOEVALUACIÓN

1. Considere el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$x_1 + 2x_2 - x_3^2 = 0$$
$$5x1 - x_2^3 + 4 = 0$$

   (a) ¿Cuántos grados de libertad posee este sistema?
   (b) ¿Qué elección de variables de diseño conduciría a un procedimiento más sencillo para despejar las variables de estado x_1 o x_3?

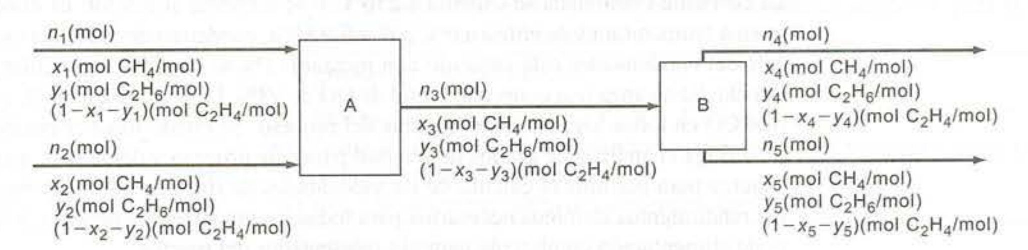
2. Una corriente líquida que contiene las especies A, B, C y D entra a un vaporizador (velocidades de flujo n_1..., n_4 kg/s). Se vaporiza casi todo A, 25% de B y nada de D. C se distribuye entre los productos líquido y de vapor según una relación de equilibrio conocida. ¿Cuántos grados de libertad posee este proceso?

3. Considere las ecuaciones (i) $5x - 3y = 7$, (ii) $10x - 3y - 6z = 14$, y (iii) $y = 2z$.
   (a) Intente resolver este sistema de ecuaciones para x, y y z y explique por qué es imposible hacerlo.
   (b) Pruebe que el conjunto de ecuaciones tiene un grado de libertad, elija una variable de diseño, especifique un valor para la misma y determine los valores correspondientes de las variables de estado.

10.1b Procesos de unidades múltiples

Un proceso que contiene dos o más unidades interconectadas tiene menos grados de libertad que la suma de grados de libertad de las unidades individuales sin conectar. Suponga, por ejemplo, que una co-

rriente de salida de las dos primeras unidades es la corriente de alimentación a la segunda unidad y que no ocurren reacciones en ninguna unidad.



Hagamos primero el análisis de grados de libertad para la unidad A. Contamos nueve variables (tres por cada corriente que entra o sale de la unidad) y tres ecuaciones (balances de masa para metano, etano y etileno) para obtener seis grados de libertad. El mismo resultado se obtiene para la unidad B. En forma individual, por consiguiente, hay 12 grados de libertad *locales* —donde *local* significa que consideramos a cada unidad de manera aislada, sin conectar con las demás.

De hecho, las unidades *están* conectadas, de modo que contamos variables en exceso en el análisis anterior: de manera específica, las tres variables asociadas con la corriente de producto de la unidad A (n_3, x_3 y y_3) son idénticas a las tres asociadas con la alimentación a la unidad B. El análisis procede como sigue:

$$\begin{aligned} \text{variables del sistema} &= 18 \text{ locales} - 3 \text{ en exceso} = 15 \\ \text{ecuaciones del sistema} &= 3 \text{ balances para cada unidad} = \underline{\ 6\ } \\ \text{grados de libertad} &= 9 \end{aligned}$$

Por consiguiente, deben especificarse los valores de nueve variables de las corrientes del sistema para este último, y en este punto usar los balances para determinar las seis variables restantes.

En general, el número de grados de libertad de un sistema de unidades enlazadas es igual al número de grados de libertad de las unidades individuales —es decir, los grados de libertad locales totales— menos el número de **lazos** (variables comunes a dos o más unidades, y que por tanto se contaron en exceso), menos el número de cualquier relación adicional que no se contó en los análisis de las unidades individuales.

El procedimiento para llevar a cabo un análisis de grados de libertad en un proceso de unidades múltiples, puede resumirse como sigue:

1. ***Dibujar y marcar en su totalidad el diagrama de flujo.***
2. ***Determinar los grados de libertad locales de cada unidad de proceso, el punto de mezcla y el punto de división de corrientes en el proceso.*** Los grados de libertad locales son iguales al número de variables desconocidas que participan en las ecuaciones de la unidad, menos el número de relaciones independientes entre estas variables. Las relaciones pueden incluir balances de materia, un balance de energía, relaciones de equilibrio y especificaciones de conversiones, rendimientos, selectividades y proporciones de masa o molares. Sin embargo, si una relación incluye cualquier variable correspondiente a unidades distintas de la unidad en cuestión, debe contarla en el paso 3 en lugar de aquí.
3. ***Determinar los grados de libertad del proceso total.*** Esta cantidad es igual a la suma de los grados de libertad locales menos el número de relaciones independientes entre las variables de proceso que no se contaron en el paso 2 (como las conversiones totales de reactivos o porcentajes de recuperación), menos el número de lazos (variables contadas en exceso) entre las unidades.

Si el número de grados de libertad determinado así, es igual a cero, es posible determinar todas las variables desconocidas. Si n_{df} es mayor de cero, será necesario especificar n_{df} valores de variables como variables de diseño para poder calcular las variables de estado restantes. El siguiente ejemplo ilustra el procedimiento.

EJEMPLO 10.1-2 ***Análisis de grados de libertad para un proceso de unidades múltiples***

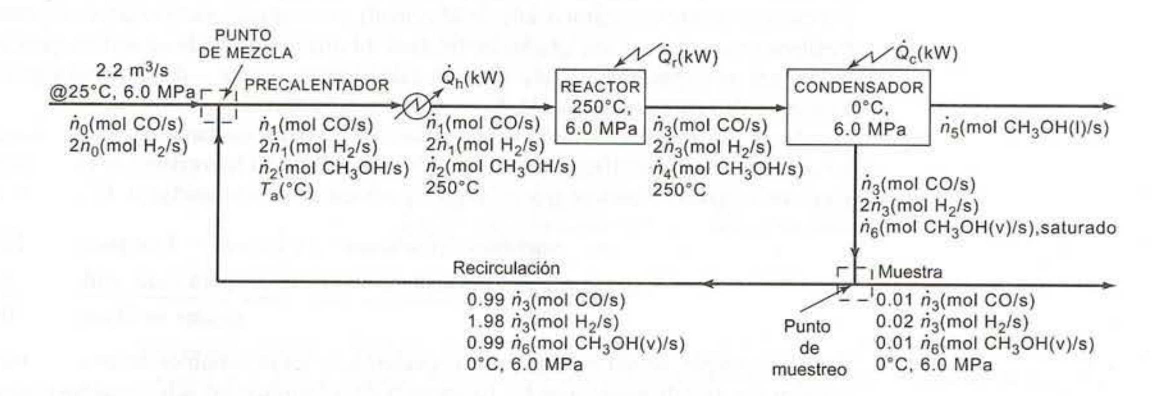
El metanol puede producirse a partir de monóxido de carbono e hidrógeno por la reacción

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

La alimentación fresca, que contiene CO y H_2 en proporción estequiométrica, entra al proceso a velocidad de 2.2 m^3/s, 25°C y 6.0 MPa, y se combina en forma adiabática con una corriente de recirculación. La corriente combinada se calienta a 250°C y se alimenta al reactor. El efluente del reactor emerge a la misma temperatura y se enfría a 0°C a $P = 6.0$ MPa, condensando parte del metanol producido. El gas que sale del condensador está saturado con metanol: 1% se emplea para vigilar el proceso y el resto se recircula. Se alcanza una conversión total de CO de 98%. La proporción de H_2 respecto al CO es 2 mol H_2/1 mol CO en todos los puntos del sistema del proceso. Se puede suponer comportamiento ideal del gas.

Haga el análisis de grados de libertad para este proceso y demuestre que la información dada es suficiente para permitir el cálculo de las velocidades de flujo de los componentes de todas las corrientes, los rendimientos térmicos necesarios para todas las unidades del proceso, y la temperatura de la corriente de alimentación combinada para el precalentador del reactor.

SOLUCIÓN



Al marcar el diagrama de flujo, aprovechamos la circunstancia de que CO y H_2 permanecen en proporción estequiométrica durante todo el proceso, lo cual reduce el número de variables desconocidas que deben definirse: si la velocidad del flujo del CO es $\dot{n}_i$, la velocidad del flujo del H_2 debe ser $2\dot{n}_i$. Sin embargo, esto también significa que no se pueden escribir balances independientes para estas dos especies. Por tanto, no debemos dar margen para más de *dos* balances de materia independientes para cada unidad de proceso al hacer el análisis de grados de libertad, en vez de los tres que por lo general se admitirían cuando participan tres especies en el proceso.

Punto de mezcla 6 variables ($\dot{n}_0$, $\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$, $\dot{n}_3$, $\dot{n}_6$, T_a)
− 4 relaciones (2 balances de materia, 1 de energía y una ecuación de estado de gases ideales para la alimentación fresca)
= 2 grados de libertad locales

Precalentador 4 variables ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$, T_a, $\dot{Q}_h$)
− 1 relación (el balance de energía. No podemos contar los balances de materia, pues al marcar las velocidades de flujo de salida lo mismo que las de entrada, usamos de manera implícita los dos balances de materia permitidos)
= 3 grados de libertad locales

Reactor 5 variables ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$, $\dot{n}_3$, $\dot{n}_4$, $\dot{Q}_r$)
− 3 relaciones (2 balances de especies moleculares, 1 balance de energía)
+ 1 reacción química
= 3 grados de libertad locales

Condensador 5 variables ($\dot{n}_3$, $\dot{n}_4$, $\dot{n}_5$, $\dot{n}_6$, $\dot{Q}_c$)
− 3 relaciones [1 balance de materia (¿comprende por qué?), 1 balance de energía, condición de saturación en la salida]
= 2 grados de libertad locales

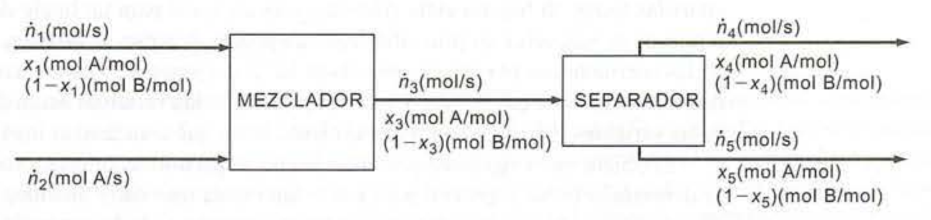
Punto de purga 2 variables ($\dot{n}_3$, $\dot{n}_6$)
− 0 relaciones (al marcar el diagrama incluimos todos los balances permitidos. Si no entiende esto, intente escribir un balance, digamos, para el hidrógeno y observe el resultado.)
= 2 grados de libertad locales

Proceso 12 grados de libertad locales (2 + 3 + 3 + 2 + 2)
−11 lazos ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$ y $\dot{n}_6$ se contaron tres veces cada una, $\dot{n}_3$ cuatro veces, y $\dot{n}_4$ y T_a dos veces cada una)
− 1 relación adicional (98% de conversión total)
= 0 grados de libertad

Por tanto, el proceso se especificó por completo.

La solución de las ecuaciones del sistema para todas las variables desconocidas es directa. Al aplicar la ecuación de estado de los gases ideales a la corriente de alimentación fresca se obtiene $\dot{n}_0$. La conversión total de CO especificada da $\dot{n}_3$ a partir de la ecuación $0.01\dot{n}_3 = (1 - 0.98)\dot{n}_0$. La ley de Raoult en la salida del condensador combinada con el valor calculado para $\dot{n}_3$ da $\dot{n}_6$, y el balance total de carbono da $\dot{n}_5$. Los balances para CO y CH_3OH en el punto de mezcla dan $\dot{n}_1$ y $\dot{n}_2$, y un balance de energía para el mismo subsistema da T_a. Entonces, el balance de energía para el precalentador da $\dot{Q}_h$. El balance de metanol para el condensador da $\dot{n}_4$, y entonces los balances de energía para el reactor y el condensador dan $\dot{Q}_r$ y $\dot{Q}_c$, respectivamente.

AUTOEVALUACIÓN Considere el siguiente diagrama de flujo para un proceso no reactivo de mezcla y separación.



1. ¿Cuántos grados de libertad locales posee cada unidad de proceso?
2. ¿Cuántos grados de libertad locales posee todo el sistema de proceso?

10.1c Solución de ecuaciones algebraicas

Una vez especificados los valores de sus variables de diseño, enfrentará la tarea de resolver las ecuaciones del sistema para las variables de estado. En procesos muy simples, las técnicas manuales presentadas en capítulos anteriores son aplicables y deben emplearse.

Por desgracia, los procesos químicos rara vez son tan simples. Por ejemplo, la mayoría de los problemas descritos en este libro podrían reducirse a la solución de ecuaciones algebraicas lineales.

$$0.21n_{\text{aire}} = 2015 \qquad \text{Despejar } n_{\text{aire}}$$

$$\left.\begin{aligned} n_1 + n_2 &= 100 \\ 0.96n_1 + 0.05n_2 &= 50 \end{aligned}\right\} \qquad \text{Despejar } n_1 \text{ y } n_2$$

Sin embargo, no en todos los casos. Al hablar de las ecuaciones de estado, encontró ecuaciones no lineales, por ejemplo:

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \frac{D}{\hat{V}^4} + \frac{E}{\hat{V}^5} \qquad \text{Dadas } P \text{ y } T\text{, despejar } \hat{V}$$

y al estudiar el equilibrio vapor-líquido

$$\log_{10}p^* = A + B\,/\,(C + T) \qquad \text{Dada } T\text{, despejar } p^*$$

y al aplicar la primera ley de la termodinámica

$$\Delta\dot{H} = a\,(T-25) + b(T^2-25^2) + c(T^3-25^3) \qquad \text{Dada } \Delta\dot{H}\text{, despejar } T$$

Resolver conjuntos de ecuaciones lineales es tedioso, pero directo. Resolver ecuaciones no lineales, por otra parte, puede o no ser sencillo. Para hacerlo, en todos, excepto en los casos más simples, es necesario aplicar un procedimiento de prueba y error, y por lo general no hay garantía de encontrar una solución ni de que la solución que encontró sea la única posible ni tampoco de que exista ésta.

A continuación damos algunas sugerencias para resolver n ecuaciones algebraicas con n incógnitas.

- Resuelva las ecuaciones lineales con $n \leq 3$ o una ecuación no lineal simple (por ejemplo, $y^2 - 2y - 3 = 0$, $e^{-x} = 0.2$ o sen $\theta = 0.5$), a mano, usando los métodos de álgebra aprendidos en secundaria.
- Para una sola ecuación no lineal compleja de la forma $f(x) = 0$, utilice una hoja de cálculo o un programa para resolver ecuaciones. Si emplea la hoja de cálculo, coloque un valor estimado de x en una celda y la fórmula $f(x)$ en una segunda celda, luego use la herramienta *goalseek* para fijar el valor de la segunda celda igual a cero haciendo variar el valor de la primera celda. El valor final de la primera celda es la solución deseada.
- Para ecuaciones lineales con $n > 3$, o ecuaciones no lineales con $n \geq 2$, aplique un programa para resolver ecuaciones.

10.2 SIMULACIÓN MODULAR SECUENCIAL

Como señalamos a principios del capítulo, hay dos métodos generales para la solución automatizada de las ecuaciones de balance de un sistema de proceso: el **método modular secuencial** y el **método basado en ecuaciones**. Esta sección describe el primero de ellos. Se escriben y resuelven las ecuaciones de balance (y cualquier otra ecuación que surja de consideraciones físicas o especificaciones de proceso) para cada unidad. Si no hay corrientes de recirculación, el cálculo pasa de una unidad a la siguiente hasta cubrirlas todas. Si hay un **ciclo** (término convencional para un bucle de recirculación en el diagrama de proceso) se requerirá un procedimiento de prueba y error: se asumen valores para una o más variables de las corrientes en el ciclo; se resuelven las ecuaciones de balance para las unidades del ciclo, una unidad a la vez, hasta que se recalculan los valores de las variables asumidas; se asumen nuevos valores para las variables, y se repite el procedimiento hasta que concuerdan los valores asumidos y los calculados.

El objeto de la siguiente presentación no es permitirle simular procesos complejos —la descripción es demasiado breve y general para eso— sino nada más darle una idea de la estructura de los programas de simulación de proceso, de los cálculos necesarios, y de lo que pueden hacer tales programas.

10.2a Elementos de una simulación modular

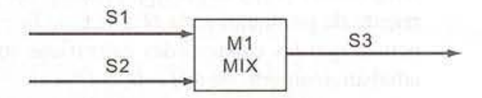
El primer paso para establecer un proceso para el método modular secuencial es reconstruir el diagrama de flujo en términos de **bloques** o **módulos** (unidades de proceso u operaciones) y las corrientes que los conectan. Los siguientes son diversos tipos de bloques y de nombres que se les podrían dar:

MIX	Mezclar varias corrientes de entrada de manera adiabática para formar una corriente de producto.
SPLIT	Separar una corriente de entrada en dos o más corrientes de producto de las mismas composición y temperatura.
COMPRESS	Elevar la presión de un gas en una cantidad específica.
PUMP	Aumentar la presión de un líquido en una cantidad específica.
FLASH	Convertir (ultrarrápido) una corriente de líquido a cierta presión en corrientes de líquido y vapor en equilibrio a una presión menor.
DISTILL EXTRACT CRYSTAL ABSORB	Simular los procesos de separación: destilación, extracción, cristalización y absorción.
REACT	Simular un reactor químico.

Otro bloque adicional —el de convergencia— tiene la función que se describe más adelante.

El programa de simulación contiene un subprograma integrado que corresponde a cada tipo de bloque. Para simular un proceso usaría el programa de simulación para construir el diagrama de flujo y después escribir los valores de las variables conocidas de los bloques y las corrientes en formas suministradas por el programa. Al correr la simulación en forma subsecuente, una serie de llamadas a las subrutinas de bloque llevarían a la solución de las ecuaciones de balance de materia y energía del proceso.

Por ejemplo, suponga que dos corrientes marcadas S1 y S2 se mezclan de manera adiabática para formar una tercera corriente, S3. Podría usarse un bloque de MIX para simular esta operación. (El siguiente ejemplo muestra la posible apariencia del subprograma para este bloque.)



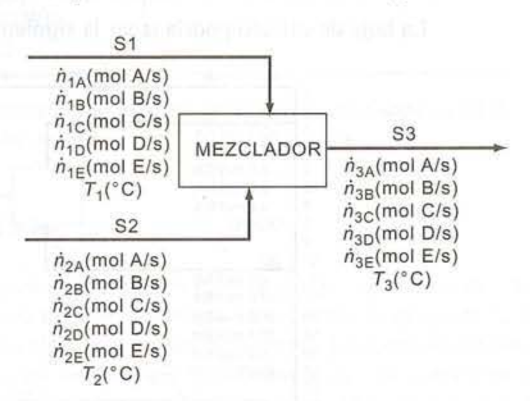
El paso del programa que realizaría los balances de materia y energía para esta unidad se iniciaría mediante una declaración equivalente a la declaración del programa.

```
CALL MIX(M1, S1, S2, S3)
```

M1 es un marcador que identifica a la unidad que tiene a las corrientes S1 y S2 como entradas y a la S3 como salida. En el subprograma, S1, S2 y S3 corresponderían a arreglos, cuyos elementos contienen suficiente información para especificar la velocidad de flujo, composición y temperatura de cada corriente. Antes de esta declaración en el programa, se habrían especificado o determinado los valores de los elementos de los arreglos S1 y S2 como salidas de otros bloques. El subprograma calcularía las velocidades de flujo de los componentes de la corriente S3 resolviendo las ecuaciones de balance de materia y (si fuera necesario) la temperatura de la corriente resolviendo la ecuación de balance de energía ($\Delta\dot{H} = 0$).

EJEMPLO 10.2-1 ***Estructura de una rutina de bloques de mezcla***

Dos corrientes se mezclan adiabáticamente. Cada corriente puede contener cualquiera de cinco componentes (A, B, C, D y E). No hay cambios de fase. Las capacidades caloríficas de todos los componentes pueden aproximarse como constantes, y el calor de mezcla puede despreciarse. Se escribirá un programa de computadora para calcular las velocidades de flujo molar de los componentes y la temperatura de la corriente de producto a partir de valores especificados de estas cantidades para las corrientes de alimentación.



1. Escriba ecuaciones para las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto y la temperatura.
2. Elabore una hoja de cálculo para determinar las variables de la corriente de producto a partir de los valores dados de las variables de la corriente de alimentación.
3. Escriba una subrutina Fortran que realice los mismos cálculos.

SOLUCIÓN

1. El análisis de grados de libertad de esta unidad revela que hay 18 variables (seis para cada corriente) y seis ecuaciones (cinco balances de materia y uno de energía), para un total de 12 grados de libertad. Las variables de diseño son las 12 variables de la corriente de alimentación, y las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto y la temperatura quedan como variables de estado.

Las ecuaciones de balance de materia son triviales:

$$\dot{n}_{3A} = \dot{n}_{1A} + \dot{n}_{2A} \quad (1)$$
$$\dot{n}_{3B} = \dot{n}_{1B} + \dot{n}_{2B} \quad (2)$$
$$\dot{n}_{3C} = \dot{n}_{1C} + \dot{n}_{2C} \quad (3)$$
$$\dot{n}_{3D} = \dot{n}_{1D} + \dot{n}_{2D} \quad (4)$$
$$\dot{n}_{3E} = \dot{n}_{1E} + \dot{n}_{2E} \quad (5)$$

Elegiremos como estado de referencia para cada componente la fase del sistema (líquido o gas), la temperatura (T_1) y la presión (1 atm). La entalpia específica, digamos del componente A en la corriente de producto, sería $\hat{H}_{3A} = C_{pA}(T_3 - T_1)$. (Recuerde que no hay cambios de fase y que suponemos que las capacidades caloríficas son constantes.) El balance de energía para este sistema adiabático abierto es $\Delta\dot{H} = 0$, o

$$\begin{aligned}\Delta\dot{H} &= \sum \dot{n}_{\text{salida}}\hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}}\hat{H}_{\text{entrada}} \\ &= [\dot{n}_{A3}C_{pA} + \dot{n}_{B3}C_{pB} + \cdots + \dot{n}_{E3}C_{pE}](T_3 - T_1) \\ &\quad -[\dot{n}_{A2}C_{pA} + \dot{n}_{B2}C_{pB} + \cdots + \dot{n}_{E2}C_{pE}](T_2 - T_1) = 0\end{aligned}$$

(Todas las entalpias de los componentes de la corriente 1 son cero.) Despejando T_3 de esta ecuación se obtiene

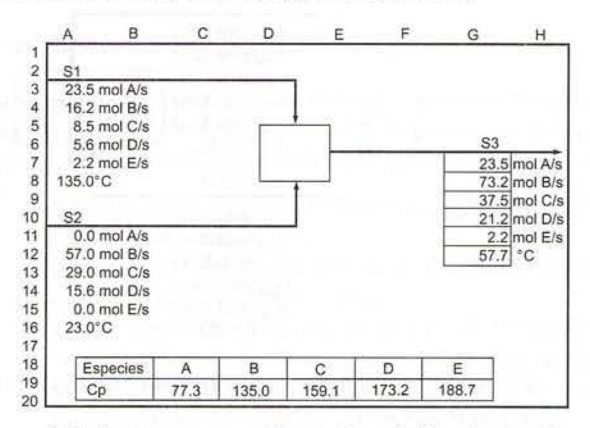
$$T_3 = T_1 + \frac{\dot{n}_{A2}C_{pA} + \dot{n}_{B2}C_{pB} + \dot{n}_{C2}C_{pC} + \dot{n}_{D2}C_{pD} + \dot{n}_{E2}C_{pE}}{\dot{n}_{A3}C_{pA} + \dot{n}_{B3}C_{pB} + \dot{n}_{C3}C_{pC} + \dot{n}_{D3}C_{pD} + \dot{n}_{E3}C_{pE}}(T_2 - T_1) \quad (6)$$

las ecuaciones 1 a 6 pueden resolverse en secuencia para determinar las variables de la corriente de producto.

2. Es fácil construir un programa de hoja de cálculo que resuelva las seis ecuaciones del sistema. Con un poco más de esfuerzo podrá integrar un diagrama de flujo en la hoja de cálculo, de manera que las variables de la corriente de producto se actualicen en forma automática si se cambia cualquiera de las variables de la corriente de entrada. En el ejemplo a continuación se emplean las siguientes capacidades caloríficas:

Especies	A	B	C	D	E
C_p[J/(mol·°C)]	77.3	135.0	159.1	173.2	188.7

La hoja de cálculo podría tener la siguiente apariencia:[1]



El diagrama de flujo muestra un conjunto de variables de entrada especificadas para las corrientes S1 y S2 y las variables para la corriente de producto calculadas a partir de las ecuaciones 1 a 6. La fórmula de la ecuación 1 para $\dot{n}_{A3}(= \dot{n}_{A1} + \dot{n}_{A2})$ se escribiría en la Celda G7 como sigue:

```
= A3 + A11
```

[1]La hoja de cálculo se creó con Microsoft Excel®. Se escribieron primero los valores y fórmulas, y luego se usaron las herramientas para dibujar líneas y rectángulos, con objeto de crear el diagrama de flujo. Para mayor claridad, no aparecen la mayoría de las líneas de rejilla.

indicando que el valor de la Celda G7 se obtendría como la suma de los valores de las celdas A3 y A11. Si se modificara el valor de cualquiera de estas celdas en la hoja de cálculo, el valor de G7 cambiaría en consecuencia. De manera similar, la fórmula de la ecuación 6 para T_3 se escribiría en la Celda G12 como

```
= A8 + (A11*C19 + A12*D19 + A13*E19 + A14*F19 + A15*G19)*(A16−A8)/
  (G7*C19 + G8*D19 + G9*E19 + G10*F19 + G11*G19)
```

(*Verifíquelo.*) Al variar T_1 (en la Celda A8) o T_2 (en la Celda A16) en la hoja de cálculo, el nuevo valor de T_3 aparecería en la Celda G12.

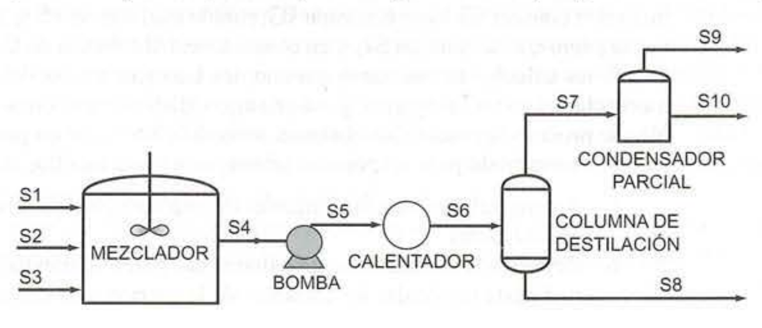
3. La siguiente es una subrutina Fortran que realiza los mismos cálculos:

```
      SUBRUTINA MIX (M, S1, S2, S3)
C**** M ES UN MARCADOR UNITARIO
C**** LOS ARREGLOS S1 Y S2 SON ENTRADAS Y S3 ES SALIDA
      DIMENSIÓN S1(6), S2(6), S3(6)
      COMMON CP (5)
C**** RESOLVER BALANCES DE MATERIA
      DO 100J = 1, 5
  100 S3(J) = S1(J) + S2(J)
C**** IF T1 = T2, SET T3 = T1 AND RETURN
      T1 = S1(6)
      T2 = S2(6)
      IF (T1.EQ.T2) GO TO 200
C**** EVALUAR LAS SUMAS DE LOS BALANCES DE ENERGÍA
      SUM2 = 0.0
      SUM3 = 0.0
      DO 150J = 1,5
      SUM2 = SUM2 + S2(J)*CP(J)
  150 SUM3 = SUM3 + S3(J)*CP(J)
C**** DESPEJAR T3 DEL BALANCE DE ENERGÍA
      T3= T1 + SUM2*(T2-T1)/SUM3
      S3(6) = T3
      RETURN
  200 S3(6) = T1
      RETURN
      END
```

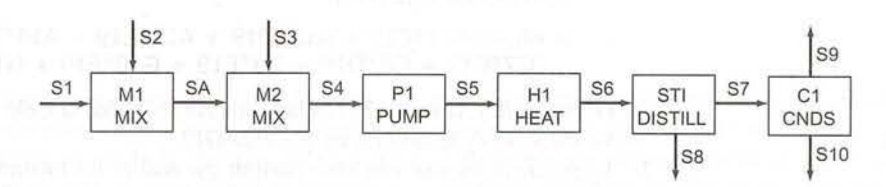
El siguiente ejemplo ilustra cómo estructurar la simulación secuencial de un proceso modular usando bloques de los tipos recién descritos.

EJEMPLO 10.2-2 ***Simulación de un proceso acíclico***

El diagrama de flujo que aparece aquí ilustra un proceso de separación de unidades múltiples. Tres corrientes líquidas se mezclan de manera adiabática; la corriente de producto se bombea a través de un calentador a una columna de destilación, y parte del producto del domo se condensa para obtener productos en líquido y vapor. Empleando los bloques MIX (mezcla de dos corrientes para formar una tercera), PUMP, HEAT, DISTILL y CNDS, construya un diagrama de bloques para simular este proceso.



SOLUCIÓN Como en el proceso se mezclan tres corrientes pero la rutina MIX sólo puede manejar dos corrientes de alimentación, es necesario utilizar este bloque dos veces. En otros aspectos, el diagrama de bloques tendrá la misma apariencia que el diagrama de flujo del proceso:



En el programa principal de simulación se incluiría una serie de afirmaciones parecidas a las siguientes (el primer argumento de cada afirmación de llamada es el identificador de la unidad):

```
CALL  MIX (M1, S1, S2, SA)
CALL  MIX (M2, S3, SA, S4)
CALL  PUMP (P1, S4, S5, parámetros)
CALL  HEAT (H1, S5, S6, parámetros)
CALL  DISTILL (ST1, S6, S7, S8, parámetros)
CALL  CNDS (C1, S7, S9, S10, parámetros)
```

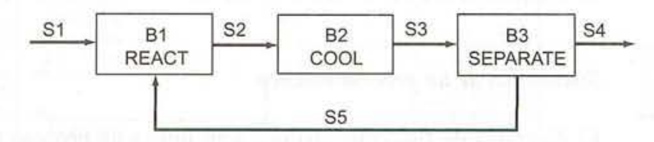
El cálculo de PUMP ocasionaría que la presión de la corriente del líquido se elevara en una cantidad específica; la rutina también podría calcular el trabajo de flecha necesario para esta operación, e inclusive podría especificar el tipo y tamaño de bomba necesaria para el trabajo. La rutina HEAT calcularía la alimentación de calor necesaria para lograr el cambio requerido de temperatura y también realizar cálculos para el diseño del intercambiador de calor.

La subrutina DISTILL resolvería ecuaciones de balances de materia y energía para determinar las velocidades de flujo y composiciones de ambas corrientes de producto y el requerimiento de calor para la columna de destilación. Dependiendo del nivel de sofisticación del programa de simulación, la subrutina podría incluso determinar los detalles del diseño de la columna para la separación dada.

La subrutina CNDS procedería de manera similar para los cálculos del condensador —primero resolvería balances de materia y energía para determinar las velocidades de flujo desconocidas y rendimiento térmico, y luego quizá haría cálculos de diseño.

10.2b Sistemas cíclicos y el bloque de convergencia

Suponga que el diagrama de bloques de un proceso tiene la siguiente apariencia:



Además, suponga que conoce los valores de las variables asociadas con la corriente S1 y desea calcular las variables de las corrientes restantes.

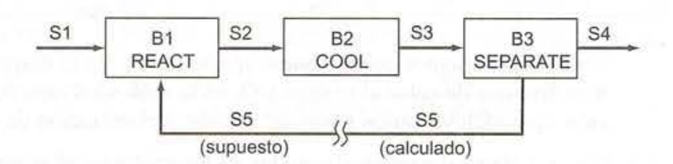
No puede aplicarse el procedimiento descrito en la sección anterior, pues no hay manera de iniciar los cálculos. Para resolver las ecuaciones del bloque B1 debe conocer los valores de las variables S1 y S5, pero es imposible conocer S5 hasta encontrar B3, para lo cual requiere S3, y por tanto la solución de B2, la cual a su vez requiere que se conozca S2, y en consecuencia la solución de B1, y estará de nuevo donde comenzó.

Si los cálculos se realizaran a mano, los balances totales del sistema y el subsistema darían al final n ecuaciones con n incógnitas, y, en principio, dichas ecuaciones podrían resolverse para todas las variables de proceso deseadas. No obstante, sería difícil escribir un programa modular secuencial para instrumentar este método para un proceso arbitrario. En vez de ello, se emplea el siguiente método iterativo.

1. Asuma valores para las variables de una corriente dentro del ciclo (esto se conoce como *desgarrar el ciclo*).
2. Resuelva las ecuaciones de balance del sistema, trabajando en torno al ciclo de unidad en unidad hasta recalcular las variables de la corriente de desgarre.

3. Si las variables de la corriente de desgarre asumidas y calculadas concuerdan dentro de una tolerancia específica, la solución está completa; si no lo hacen, use nuevos valores o alguna combinación de valores nuevos y viejos para iniciar otra vuelta del ciclo. Haga iteraciones de este modo hasta lograr la convergencia.

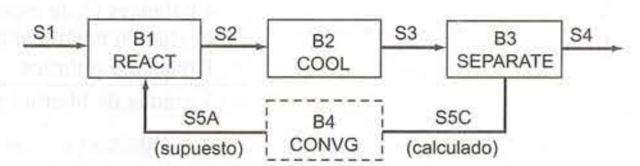
Suponga, por ejemplo, que en el proceso antes descrito elegimos S5 como corriente de desgarre. El diagrama de flujo podría ser como sigue:



El cálculo se iniciaría con una suposición de valores para las variables asociadas con la corriente S5. Entonces, las ecuaciones de los bloques B1, B2 y B3 se podrían resolver en secuencia. La solución de B3 daría los valores calculados de las variables para la corriente S5. Los nuevos valores variables asumidos para las variables se determinarían por alguno de los métodos que se describen a continuación, y el procedimiento se repetiría hasta que los valores asumidos y calculados para las variables S5 concordaran dentro de una tolerancia específica.

La aplicación de este procedimiento a una sola variable de corriente de desgarre equivale a resolver una ecuación de la forma $x = f(x)$, donde $f(x)$ es la "función" que genera un nuevo valor de la variable de la corriente de desgarre x al trabajar en torno al ciclo. Las técnicas que se describen en el Apéndice A2 —sustitución sucesiva y algoritmo de Wegstein— pueden utilizarse para hacer estos cálculos.

La mayoría de los programas de simulación tienen un bloque llamado **bloque de convergencia**, que lleva a cabo estos cálculos empleando el algoritmo de Wegstein. La corriente de salida de este bloque contiene el conjunto asumido de variables de la corriente de desgarre y la corriente de entrada contiene los valores calculados al trabajar en torno al ciclo. El diagrama de bloques de la simulación para el proceso simulado tendría la siguiente apariencia:



Por convención, se indica el bloque de convergencia mediante líneas punteadas, pues no corresponde a la operación física en el proceso.

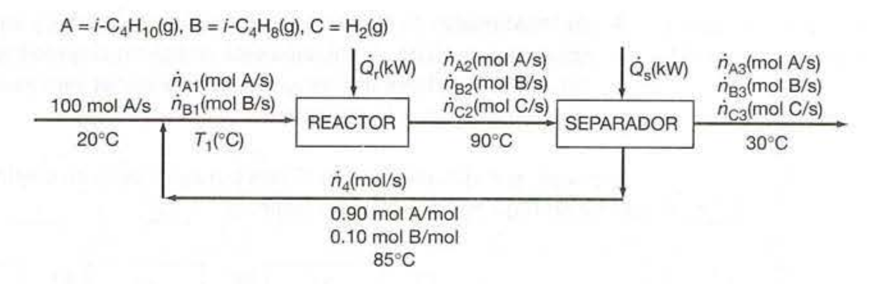
EJEMPLO 10.2-3 ***Simulación de un proceso cíclico***

La deshidrogenación en fase gaseosa del isobutano a isobuteno

$$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$$

se lleva a cabo en un reactor continuo. Una corriente de isobutano puro (la alimentación fresca al proceso) se mezcla en forma adiabática con una corriente de recirculación que contiene 90 mol% de isobutano y el balance de isobuteno, y la corriente combinada pasa a un reactor catalítico. El efluente de este proceso atraviesa un proceso de separación de etapas múltiples: una corriente de producto que contiene todo el hidrógeno y 1% del isobutano que sale del reactor, además de algo de isobuteno, se envía a otra parte de la planta para procesamiento adicional, y la otra corriente de producto se recircula al reactor. La conversión en un paso de isobutano en el reactor es 35%.

El diagrama de flujo con una alimentación fresca de 100 mol de isobutano se muestra a continuación. Por simplicidad se usará el símbolo A para denotar al isobutano, B para el isobuteno, y C para el hidrógeno.



Todas las corrientes que se muestran son gases. En el diagrama de flujo, $\dot{Q}_r$ es la velocidad necesaria de transferencia de calor al reactor y $\dot{Q}_s$ es la velocidad neta de transferencia de calor al proceso de separación (que incluye varios pasos de adición y eliminación de calor).

1. Haga el análisis de grados de libertad para el proceso.
2. Elija una variable de corriente de desgarre y transforme el siguiente diagrama de flujo en un diagrama de bloques para una simulación secuencial modular, empleando los bloques MIX, REACT, SEP y un bloque de convergencia CONVG.
3. Escriba un programa de hoja de cálculo para determinar las variables de proceso marcadas en el diagrama.

SOLUCIÓN

1. El proceso comprende tres "unidades": el reactor, la separación y el punto de mezcla, que en el proceso puede ser un tanque con agitación o una simple "*T*" en la línea de alimentación. Primero calcularemos los grados de libertad locales asociados a cada unidad, y después los grados netos de libertad para el proceso.

Punto de mezcla
4 incógnitas ($\dot{n}_{A1}$, $\dot{n}_{B1}$, $\dot{n}_4$, T_1)
− 3 balances (2 balances de materia, 1 balance de energía)
= 1 grado de libertad local

Reactor (Cuente los balances de materia de las especies moleculares)
7 incógnitas ($\dot{n}_{A1}$, $\dot{n}_{B1}$, $\dot{n}_{A2}$, $\dot{n}_{B2}$, $\dot{n}_{C2}$, T_1, $\dot{Q}_r$)
− 4 balances (3 de especies moleculares, 1 de energía)
− 1 relación adicional (35% de conversión en un paso)
\+ 1 reacción química
= 3 grados de libertad locales

Separador
8 incógnitas ($\dot{n}_{A2}$, $\dot{n}_{B2}$, $\dot{n}_{C2}$, $\dot{n}_{A3}$, $\dot{n}_{B3}$, $\dot{n}_{C3}$, $\dot{n}_4$, $\dot{Q}_s$)
− 4 balances (3 de materia, 1 de energía)
− 1 relación adicional (división del isobutano)
= 3 grados de libertad locales

(Empleamos la información de que la recirculación no contiene hidrógeno y no marcamos la variable n_{C4} en el diagrama de flujo, así que no deberíamos contar este hecho como segunda relación adicional.)

Proceso total
7 grados de libertad local (1 + 3 + 3)
− 7 lazos ($\dot{n}_{A1}$, $\dot{n}_{B1}$, $\dot{n}_{A2}$, $\dot{n}_{B2}$, $\dot{n}_{C2}$, $\dot{n}_4$ y T_1 se contaron 2 veces cada uno)
= 0 grados netos de libertad

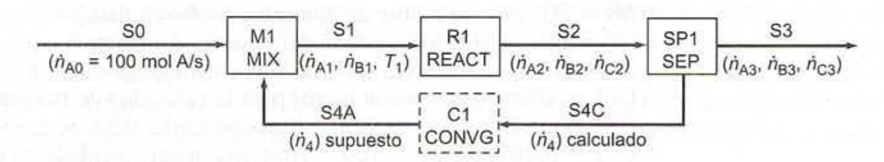
En principio, es posible resolver el problema para todas las variables marcadas.

2. Antes de planear la estrategia de solución, observemos el diagrama de flujo y confirmemos que no podemos proceder de unidad en unidad sin el método de prueba y error.

La unidad de mezcla tiene un grado de libertad local y tres incógnitas. Es imposible despejar $\dot{n}_{A1}$ y $\dot{n}_{B1}$ hasta conocer $\dot{n}_4$. Para determinar esta variable, debemos resolver las ecuaciones de balance del proceso de separación, pero no podemos hacerlo a menos que conozcamos $\dot{n}_{A2}$, $\dot{n}_{B2}$ y $\dot{n}_{C2}$. Para calcular *estas* variables tenemos que resolver las ecuaciones del reactor. Por desgracia tampoco podemos resolverlas, pues primero es necesario conocer $\dot{n}_{A1}$ y $\dot{n}_{A2}$, para lo cual es preciso resolver las ecuaciones del mezclador, y estamos de nuevo donde comenzamos.

La solución es desgarrar el ciclo. Podemos desgarrarlo en tres sitios distintos: entre el punto de mezcla y el reactor, entre el reactor y el proceso de separación, o entre el proceso de separación y el punto de mezcla. La primera elección implica la determinación por prueba y error de dos variables, la segunda de tres de ellas, y la tercera de sólo una ($\dot{n}_4$). Entre menos variables hay que determinar por prueba y error, mayores son las probabilidades de éxito. Por tanto, elegimos la corriente de recirculación como la de desgarre.

El diagrama de bloques para la simulación se ve como sigue:

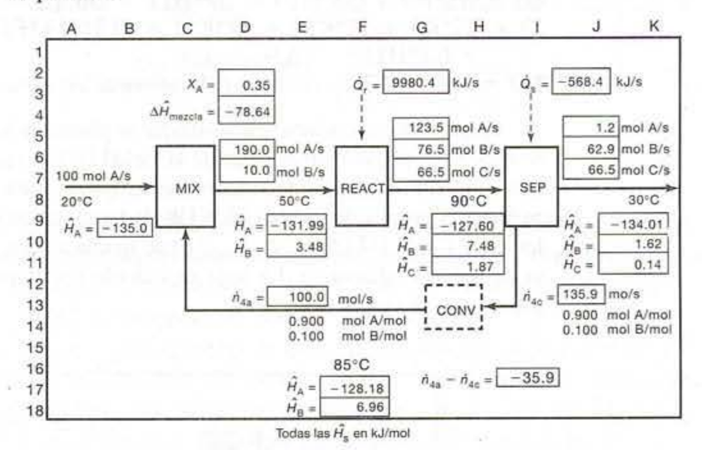


El programa tomaría como alimentación un valor supuesto para la variable de la corriente de desgarre $\dot{n}_4$ (corriente S4A) y podría contener la siguiente secuencia de declaraciones:

```
CALL  MIX(M1, S0, S4A, S1)
CALL  REACT(R1, S1, S2, QR)
CALL  SEP(SP1, S2, S3, S4R, QS)
CALL  CONVG (C1, S4R, S4A)
```

(La primera unidad llamada es siempre la que sigue a la corriente de desgarre.) Llamar a SEP daría lugar a recalcular $\dot{n}_4$ a partir de los balances de proceso de separación (corriente S4R). CONVG compararía este valor con el supuesto al inicio. Si los dos valores concuerdan dentro de una tolerancia específica, el cálculo terminaría; de lo contrario, el nuevo valor se usaría para iniciar otro viaje en torno al ciclo. La naturaleza del proceso iterativo realizado por CONVG se discute en mayor detalle en el Apéndice A.2.

3. Se podrían derivar y resolver las ecuaciones para todas las variables de proceso desconocidas, de modo que la solución por prueba y error sería innecesaria. Sin embargo, con fines ilustrativos, plantearemos la hoja de cálculo de manera paralela al procedimiento de solución secuencial modular de la parte 2.



Todas las $\hat{H}_s$ en kJ/mol

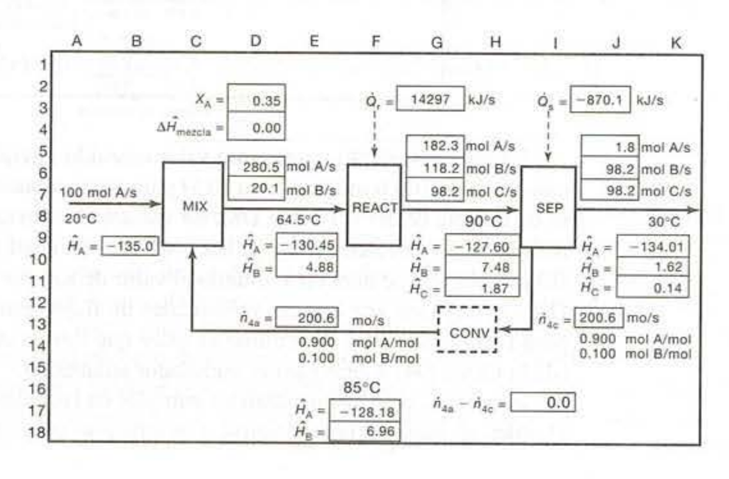
La hoja de cálculo muestra un valor asumido inicial para la velocidad de flujo de recirculación ($\dot{n}_{4a}$) de 100.0 mol/s (Celda E13) y un valor supuesto para la temperatura de salida del punto de mezcla de 50°C (Celda D8). Se variará el valor de $\dot{n}_{4a}$ hasta que la velocidad de flujo de recirculación calculada ($\dot{n}_{4c}$) en la Celda J13 sea igual al valor supuesto, lo cual aún no ocurre. (El cálculo real se hará encontrando el valor de $\dot{n}_{4a}$ que lleve el valor de $\dot{n}_{4a} - \dot{n}_{4c}$ de las celdas I17 a cero.) Una vez que las velocidades de flujo sean correctas, se variará la temperatura del punto de mezcla para determinar el valor que lleve a $\Delta\dot{H} = \sum \dot{n}_{\text{salida}}\,\hat{H}_{\text{salida}} - \sum \dot{n}_{\text{entrada}}\,\hat{H}_{\text{entrada}}$ (de la Celda D4) a cero para el mezclador adiabático.

A continuación se muestran las entradas en las celdas seleccionadas de la hoja de cálculo, en el orden en que podrían escribirse. Las entalpias específicas son para las especies gaseosas a las

temperaturas de las corrientes en relación con los elementos a 25°C, y los calores de formación de la tabla B.1 y las fórmulas de capacidad calorífica de la tabla B.2. Sus valores numéricos se dan en kJ/mol. Las otras celdas contienen marcadores para dar claridad (como [$\hat{H}_A$ =] en la Celda A9). Se utiliza la herramienta para dibujar las hojas de cálculo para hacer las líneas (denotando a las corrientes) y los recuadros (que representan los pasos del proceso).

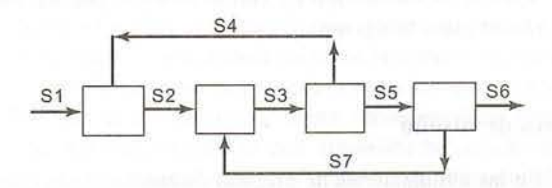
D3 = 0.35 (fracción de conversión de A dada)
A7 = 100 (base de cálculo)
A8 = 20 (temperatura de alimentación fresca dada)
G8 = 90 (temperatura dada del efluente del reactor)
J8 = 30 (temperatura dada de la corriente de producto)
E13 = 100 (suposición inicial para la velocidad de flujo de la corriente de recirculación)
E14 = 0.900, J14 = 0.900 (fracción molar dada de A en la corriente de recirculación)
E15 = 0.100, J15 = 0.100 (fracción molar calculada de B en la corriente de recirculación)
E16 = 85 (temperatura dada de la corriente de recirculación)
D6 = A7 + E13*E14 (un balance en el punto de mezcla)
D7 = E13*E15 (balance de B en el punto de mezcla)
D8 = 50 (suposición inicial para la temperatura de la corriente combinada. Variarla después hasta que $\Delta\dot{H}_{\text{mezclador}} = 0$)
G5 = D6*(1-D3) (A sin reaccionar)
G6 = D7 + D6*D3 (balance de B para el reactor: salida = entrada + generación)
G7 = D6*D3 (balance de C para el reactor: salidas = generación)
J5 = 0.01*G5 (1% de A en el efluente del reactor)
J13 = (G5-J5)/J14 (del balance de A en el separador)
J6 = G6 − H13*H15 (balance de B en el separador)
J7 = G7 (balance de C en el separador)
B9 = −134.5 + 0.08946*(A8-25) + 30.13e−5* (A8^2−25^2)/2−18.91e−8* (A8^3− 25^3)/3 + 49.87e−12*(A8^4 −5^4)/4 [$= (\Delta\hat{H}_f^\circ)_A + \int C_{pA}dT$, (entalpia específica de A a 20°C en relación con los elementos a 25°C]
K9, K10, K11 = entalpias específicas de A, B, y C a las temperaturas del proceso (vea la fórmula para B9)
D4 = D6*E9 + D7*E10 − A7*B9 − E13*E14*F17 − E13*E15*F18 ($\Delta\dot{H}_{\text{punto de mezcla}}$)
G3 = G5*H9 + G6*H10 − G7*H11 − D6*E9 − D7*E10 ($\Delta\dot{H}_{\text{reactor}}$)
J3 = J5*K9 + J6*K10 + J7*K11 + J13*J14*F17 + J13*J15*F18 - G5*H9 − G6*H10 + G7*H11 ($\Delta\dot{H}_{\text{separador}}$)
I17 = E13 - J13 (velocidad de recirculación supuesta − velocidad de recirculación recalculada)

Como se mencionó antes, una vez que se plantea la hoja de cálculo, el valor de la Celda E13(= $\dot{n}_{4a}$) se hace variar hasta que el valor de la Celda I17(= $\dot{n}_{4a} - \dot{n}_{4c}$) es igual a cero. Este cálculo se realiza con facilidad mediante la herramienta *goalseek* en la mayoría de las hojas de cálculo. Después, se hace variar el valor de la Celda D8 (la temperatura de la corriente combinada) hasta que el valor de la Celda D4 ($\Delta\dot{H}_{\text{punto de mezcla}}$) se iguala a cero, reflejando el balance de energía en el punto de mezcla adiabática. La hoja de cálculo resultante es el diagrama de flujo correcto para el proceso, y se ve como sigue:

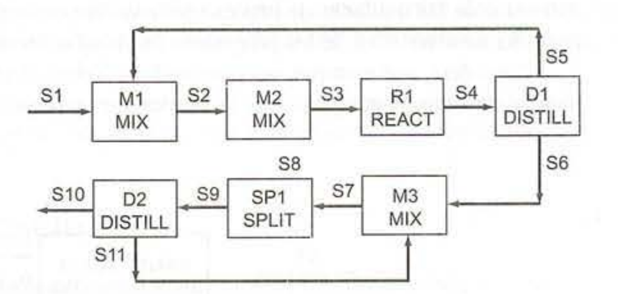


La velocidad de recirculación es 200.6 mol/s, y la temperatura de mezcla adiabática es 64.5°C. Cualquiera de las variables de los valores de entrada se podría modificar ahora y recalcular con facilidad el diagrama de flujo.

En procesos grandes a menudo se producen redes de ciclos de recirculación y la elección adecuada de la corriente de desgarre podría minimizar el número de iteraciones necesarias para resolver las ecuaciones de balance de tales sistemas. Por ejemplo, considere el diagrama de bloques que aparecen abajo. En este proceso hay dos ciclos: S2-S3-S4 y S3-S5-S7. Para resolver las ecuaciones del sistema podría, por ejemplo, desgarrar S4 y S7, para lo cual sería necesario incluir dos bloques de convergencia y, por tanto, la solución simultánea de dos ciclos iterativos; sin embargo, también es posible desgarrar una corriente común a ambos ciclos (S3), quizá reduciendo de esta manera el tiempo de computación requerido para encontrar la solución.

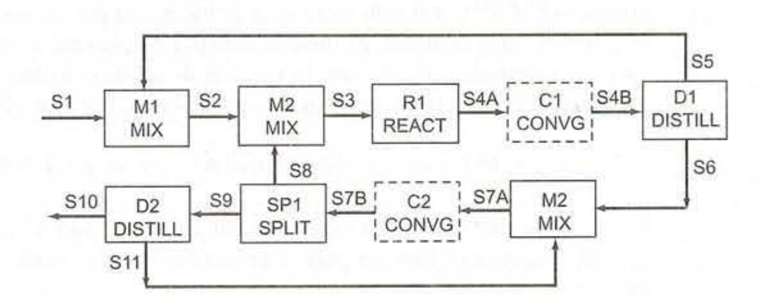


Por otra parte, a menudo encontrará sistemas donde no tendrá otra opción sino desgarrar dos o más corrientes, como ocurre en el siguiente:



Hay tres ciclos: S2-S3-S4-S5, S7-S9-S11 y S3-S4-S6-S7-S8, y no hay una sola corriente que al desgarrarse permitiera resolver todas las ecuaciones del sistema. Por ejemplo, si desgarra S3 podría trabajar en torno al primer ciclo hasta la unidad M2, pero se atoraría ahí por desconocer S8; también se atoraría en la unidad M3 del tercer ciclo, pues se desconoce S11.

Una de muchas maneras posibles de analizar este sistema es desgarrar S4 y S7 (de modo que se desgarre por lo menos una corriente de cada ciclo). Hay que llamar a los programas de bloque en el orden en que puedan resolverse. Recuerde que es probable que se conozcan S1, S4B y S7B, y convénzase de que el programa que siguiera al diagrama de bloques funcionaría en principio.



```
CALL  DISTILL (D1, S4B, S5, S6)     (Calcula S5, S6)
CALL  MIX (M1, S1, S5, S2)          (Calcula S2)
CALL  SPLIT (SP1, S7B, S8, S9)      (Calcula S8, S9)
CALL  MIX (M2, S2, S8, S3)          (Calcula S3)
CALL  REACT (R1, S3, S4A)           (Calcula S4A)
CALL  CONVG (C1, S4A, D1, S4B)      (Fuerza la convergencia de S4)
CALL  DISTILL (D2, S9, S10, 211)    (Calcula S10, S11)
CALL  MIX (M3, S6, S11, S7A)        (Calcula S7A)
CALL  CONVG (C2, S7A, D1, S7B)      (Fuerza la convergencia de S7)
```

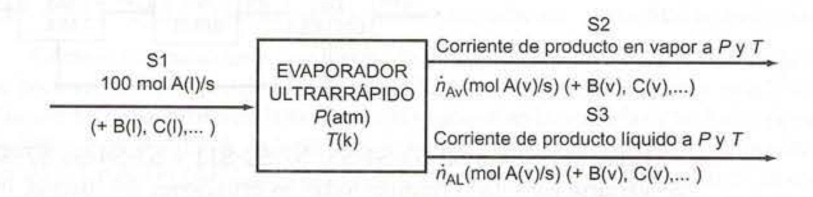
También se podrían elegir otras corrientes de desgarre, y algunos programas de simulación permitirían emplear un solo bloque de convergencia para forzar la convergencia simultánea de ambas corrientes de desgarre.

Existen técnicas para determinar en forma sistemática cuántas corrientes deben desgarrarse cuando ocurren ciclos múltiples y el orden en que pueden llevarse a cabo los cálculos subsecuentes. No analizaremos estos temas aquí.

10.2c Especificaciones de diseño

En las simulaciones de proceso discutidas hasta el momento, la dirección del flujo de información corresponde al sentido de flujo de las corrientes de proceso —de alimentaciones a productos y en torno a los ciclos—. Este tipo de flujo de información es adecuado si el objetivo es calcular las salidas de un proceso para una entrada dada y el conjunto de parámetros del proceso (temperaturas, presiones, etcétera); sin embargo, a menudo ocurre que la salida deseada se especifica, y deben calcularse los parámetros de entrada o de las unidades de proceso necesarios para lograr esta salida. En cálculos de este tipo se emplea una característica de los programas de simulación de proceso llamada *especificación de diseño*.

Considere, por ejemplo, un evaporador adiabático ultrarrápido único para el cual se conocen la velocidad de flujo, la composición, la temperatura y la presión de la corriente de alimentación:

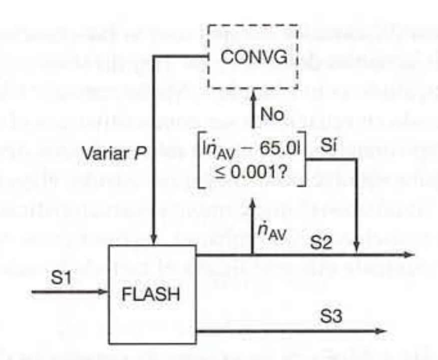


Si se especifica la presión en el evaporador, una sola llamada al subprogama FLASH (que contiene las correlaciones de equilibrio vapor-líquido aplicables) da las velocidades de flujo de los componentes en ambas corrientes de producto, además de la temperatura del evaporador. No obstante, suponga que se especifica una de las velocidades de flujo de los componentes de una de las corrientes de proceso (p. ej., $\dot{n}_{AV}$ = 65.0 mol/s) y desea determinar el valor de P necesario para lograr la separación deseada. El programa FLASH por sí solo es incapaz de hacer esta determinación: está planteado para llevar a cabo sólo cálculos hacia adelante. El método consiste en plantear un ciclo artificial, variando el valor de P (la *variable manipulada*) hasta que la variable de salida calculada (la *variable muestreada*) esté dentro de una tolerancia específica respecto al valor deseado. Por ejemplo, podría especificar

$$|\dot{n}_{AV} - 65.0 \text{ mol A/s}| \leq 0.001 \text{ mol A/s} \quad (\text{es decir, } 64.999 \text{ mol A/s} \leq \dot{n}_{AV} \leq 65.001 \text{ mol A/s})$$

Esta desigualdad se llama la *especificación de diseño* para el proceso.

El diagrama de bloques para la simulación incorporando esta especificación de diseño sería el siguiente:



Se supone, de inicio, un valor para la variable manipulada (P) y se resuelven las ecuaciones del bloque FLASH para generar las variables asociadas con las corrientes S2 (incluyendo $\dot{n}_{AV}$) y S3. Se sustituye el valor de la variable muestreada ($\dot{n}_{AV}$) en la especificación de diseño ($|\dot{n}_{AV} - 65.0 \text{ mol A/s}| \leq 0.001$). Si no se cumple la especificación, el bloque de convergencia genera un nuevo valor de P y se repiten los cálculos. Cuando el valor de la variable muestreada satisface la especificación de diseño, se acepta el valor de la variable manipulada y la simulación procede a otros bloques corriente abajo. Las variables muestreadas en la especificación de diseño (puede haber varias de ellas) pueden asociarse con las corrientes de producto de la unidad para la cual se está ajustando la variable manipulada (como en este ejemplo), o bien pueden asociarse con corrientes muy distantes de esta unidad.

Cualquier número de especificaciones de diseño se puede integrar en la simulación, proporcionando considerable flexibilidad para el diseño de procesos. Sin embargo, debe recordar (y si hace muchas simulaciones sin duda lo tendrá presente) que siempre que los bloques de convergencia formen parte de la simulación no habrá garantía de lograr la convergencia, y de que entre más bloques de convergencia tenga, menor probabilidad habrá de alcanzarla. En general, entre mejores sean las suposiciones iniciales de los valores de las variables manipuladas, tendrá más probabilidades de lograr la convergencia y de hacerlo con rapidez.

El ejemplo 10.3-3 ilustra la simulación modular secuencial de un proceso bastante grande, después de una breve discusión del segundo método general de simulación de procesos.

10.3 SIMULACIÓN BASADA EN ECUACIONES

El método modular secuencial para simulación de procesos incluye las ecuaciones del sistema en los bloques que corresponden a las operaciones unitarias constitutivas del proceso. El aspecto del diagrama de bloques para el proceso es muy similar al diagrama de flujo tradicional. Como los ingenieros están acostumbrados a tomar los procesos químicos como secuencias de operaciones unitarias, se sienten más cómodos con este método.

El **método basado en ecuaciones** recopila estas expresiones para todas las unidades y las resuelve al mismo tiempo. Por tanto, se pierde la descomposición natural del sistema en sus operaciones unitarias constitutivas. Más aún, la solución simultánea de grandes números de ecuaciones, algunas de las cuales serían no lineales, puede ser tediosa y prolongada incluso para una computadora potente. Por todos estos motivos, la mayoría de los programas de simulación comerciales aún se basaban en el método modular secuencial cuando se escribió este libro.

No obstante, hay desventajas asociadas con el método modular secuencial. Las subrutinas de bloques para simular procesos unitarios específicos están diseñadas para operar sólo en un modo de cálculo hacia adelante: es decir, calculan las variables de las corrientes de producto a partir de valores dados de variables de las corrientes de alimentación y de condiciones del proceso. Con frecuencia, los problemas que desea resolver el ingeniero de proceso caen dentro de una de dos categorías: (a) dadas las condiciones del proceso y las variables de las corrientes de producto, calcular las variables de la corriente de alimentación; (b) dadas las variables de las corrientes de alimentación y de producto, calcular las condiciones del proceso. En ambos casos, se requieren cálculos iterativos que usen las especificaciones de diseño y bloques de convergencia para resolver los problemas empleando un programa modular secuencial.

Estas dificultades desaparecen si las ecuaciones del sistema simplemente se juntan y se resuelven todas las variables desconocidas. Hay diversos programas comerciales potentes de algoritmos para resolver ecuaciones, como Maple®, Mathematica®, Matlab®, Mathcad® y E-Z Solve®, que permiten al método basado en ecuaciones ser competitivo con el método modular secuencial. Muchos investigadores en este campo creen que, de seguir esta tendencia, el primer método reemplazará al último como método estándar para simulación de hojas de cálculo. (Los ingenieros también están trabajando en métodos "modulares simultáneos" que combinan características de ambos métodos, el modular secuencial y el que se basa en ecuaciones. Sin embargo, no trataremos estos refinamientos aquí.)

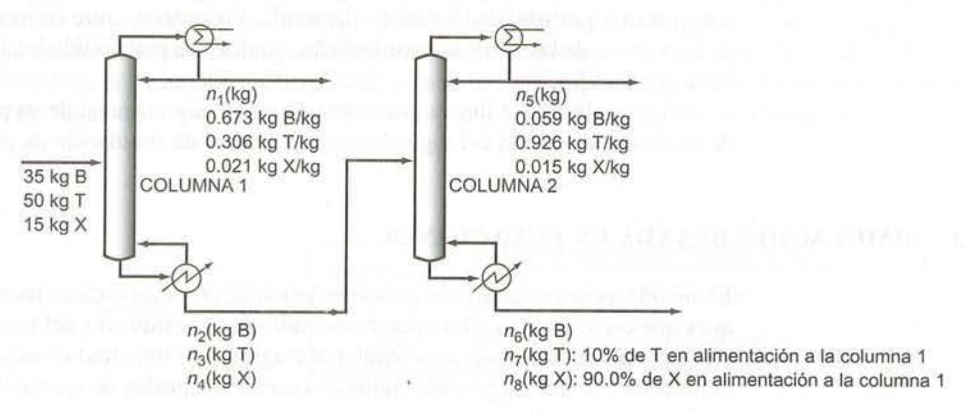
El siguiente ejemplo ilustra el método basado en ecuaciones.

EJEMPLO 10.3-1 ***Simulación y diseño de un proceso de separación de dos columnas***

Una corriente que contiene 35.0% por peso de benceno (B), 50.0% de tolueno (T) y el balance de xileno (X) se alimenta a una columna de destilación. El producto del domo contiene 67.3% en peso de benceno y 30.6% de tolueno. El producto de fondos se alimenta a una segunda columna. El producto del domo de la segunda columna contiene 5.9% por peso de benceno y 92.6% de tolueno. Del tolueno que se alimenta al proceso, 10.0% se recupera en el producto de fondos de la segunda columna, y el 90.0% del xileno alimentado al proceso se recupera en la misma corriente.

1. Haga un análisis de grados de libertad para el proceso y describa un procedimiento manual para determinar la composición de todas las corrientes.
2. Construya un conjunto de n ecuaciones con n variables desconocidas de las corrientes identificadas en la parte 1.

SOLUCIÓN ***Base: 100 kg de alimentación***



Columna 1

4 variables (n_1,..., n_4)
− 3 balances de materia
= 1 grado de libertad local

Columna 2

7 variables (n_2,..., n_8)
− 3 balances de materia
= 4 grados de libertad locales

Proceso

5 grados de libertad locales (1 + 4)
− 3 lazos (n_2, n_3, n_4)
− 2 relaciones adicionales (recuperación fraccionada de tolueno y xileno en el producto de fondos de la columna 2)
= 0 grados netos de libertad

Por tanto, el proceso está bien definido y, en principio, es posible determinar todas las incógnitas.

La solución manual se planea con facilidad. Las recuperaciones especificadas de tolueno y xileno en los fondos de la segunda columna permiten la determinación inmediata de n_7 y n_8, dejando tres incóg-

nitas —n_1, n_5 y n_6— en el sistema total del proceso. Los balances totales de tolueno y xileno proporcionan dos ecuaciones con dos incógnitas —n_1 y n_5— y el balance total de masa da entonces n_6. Por último, los balances para benceno, tolueno y xileno, ya sea en la columna 1 o en la 2, dan soluciones para n_2, n_3 y n_4.

A continuación se incluyen las ecuaciones del sistema. Primero escribimos los balances permitidos para la columna 1 y después aquellos para la 2, y por último las especificaciones adicionales del proceso:

Balances para la columna 1

B: $35.0 = 0.673n_1 + n_2$ (1)

T: $50.0 = 0.306n_1 + n_3$ (2)

X: $15.0 = 0.021n_1 + n_4$ (3)

Balances para la columna 2

B: $n_2 = 0.059n_5 + n_6$ (4)

T: $n_3 = 0.926n_5 + n_7$ (5)

X: $n_4 = 0.015n_5 + n_8$ (6)

10% de recuperación de T: $n_7 = 0.100(50.0) = 5.00$ (7)

93.3% de recuperación de X: $n_8 = 0.933(15.0) = 14.0$ (8)

De este modo, se tienen ocho ecuaciones con ocho incógnitas. Las ecuaciones pueden introducirse con facilidad a un programa para resolver ecuaciones con el fin de obtener $n_1 = 48.1$, $n_2 = 2.65$, $n_3 = 35.3$, $n_4 = 14.0$, $n_5 = 32.7$, $n_6 = 0.72$, $n_7 = 5.0$, y $n_8 = 14.0$.

Aunque no es necesaria una computadora para resolver este conjunto particular de ecuaciones, puede usarse el mismo método para derivar conjuntos de ecuaciones para procesos mucho más complejos —que no ceden con facilidad ante las técnicas de solución manual.

El siguiente ejemplo ilustra el método basado en ecuaciones para un sistema que incluye relaciones no lineales y recirculación.

EJEMPLO 10.3-2 ***Simulación de un proceso de reacción/separación en equilibrio***

Se deshidrogena etano para dar etileno y acetileno en el siguiente par de reacciones catalíticas:

$$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 \qquad [A \rightleftharpoons B + D]$$
$$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + 2H_2 \qquad [A \rightleftharpoons C + 2D]$$

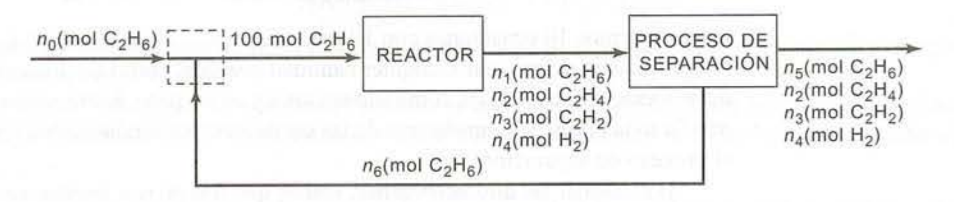
Las reacciones se desarrollan a 977°C y 1 atm y proceden hasta un punto tal que la composición del gas producido satisface las siguientes condiciones de equilibrio:

$$\frac{y_B y_D}{y_A} = 3.75 \qquad \frac{y_C y_D^2}{y_A} = 0.135$$

donde y se refiere a la fracción molar. El gas producido pasa a un proceso de separación complejo, que separa 95% del etano sin reaccionar del etileno, acetileno e hidrógeno, y el etano separado se recircula al reactor.

Haga un análisis de grados de libertad de este proceso, plantee las ecuaciones para todas las variables desconocidas de las corrientes y esboce un método de solución.

SOLUCIÓN ***Base: 100 mol de etano alimentados al reactor***



El análisis de grados de libertad se realiza como de costumbre.

Punto de mezcla 2 variables (n_0, n_6)
− 1 balance (etano)
= 1 grado de libertad local

Reactor (Contar los balances para las especies moleculares)
4 variables (n_1,..., n_4)
− 4 balances de especies moleculares
− 2 relaciones de equilibrio
+ 2 reacciones químicas
= 0 grados de libertad locales

Proceso de separación 6 variables (n_1,..., n_6)
− 1 balance (etano. Utilizamos de manera implícita los balances para acetileno, etileno e hidrógeno al marcar las velocidades de flujo de salida de estas especies n_2, n_3 y n_4)
− 1 relación adicional (95% del etano alimentado al separador sale con el producto)
= 4 grados de libertad locales

Proceso 5 grados de libertad locales (1 + 0 + 4)
− 5 lazos (n_1,..., n_4, n_6)
= 0 grados netos de libertad:

Las ecuaciones del sistema son las siguientes:

Punto de mezcla $n_0 + n_6 = 100$ **(1)**

Reactor

Emplearemos el método del grado de avance de la reacción para hacer el análisis del reactor (vea la sección 4.7e). A partir de las dos ecuaciones estequiométricas dadas,

$$n_1 = 100 \text{ mol} - \xi_1 - \xi_2 \quad (2)$$
$$n_2 = \xi_1 \quad (3)$$
$$n_3 = \xi_2 \quad (4)$$
$$n_4 = \xi_1 + 2\xi_2 \quad (5)$$
$$n_{\text{total}} = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 100 \text{ mol} + \xi_1 + 2\xi_2 \quad (6)$$

La fracción molar del *i*-ésimo componente en el efluente del reactor es n_i/n_{total}. Las fracciones molares de las cuatro especies pueden expresarse en términos de ξ_1 y ξ_2 empleando las ecuaciones 2 a 6, y las expresiones resultantes pueden sustituirse en las ecuaciones de equilibrio dadas para obtener las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\xi_1(\xi_1 + 2\xi_2)}{(100 - \xi_1 - \xi_2)(100 \text{ mol} + \xi_1 + 2\xi_2)} = 3.75 \quad (7)$$

$$\frac{\xi_2(\xi_1 + 2\xi_2)^2}{(100 - \xi_1 - \xi_2)(100 \text{ mol} + \xi_1 + 2\xi_2)^2} = 0.135 \quad (8)$$

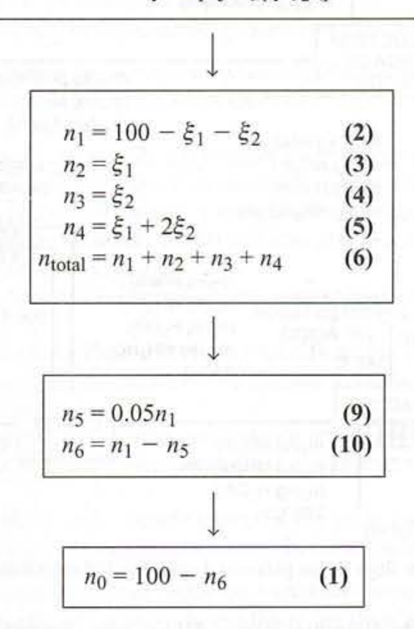
Proceso de separación División de etano: $n_5 = 0.05n_1$ **(9)**

Balance de etano: $n_1 = n_5 + n_6$ **(10)**

Ahora tenemos 10 ecuaciones con 10 incógnitas (n_0,..., n_6, n_{total}, ξ_1 y ξ_2). Una vez resueltas las ecuaciones, es posible determinar cualquier cantidad deseada, como las fracciones molares de los componentes del efluente del reactor, las conversiones total y en un paso, los rendimientos y selectividades, y (si se especifican las fases y temperaturas de las corrientes) los rendimientos térmicos requeridos en el reactor y el proceso de separación.

Al examinar las diez ecuaciones, vemos que dos no son lineales (ecuaciones 7 y 8) y las demás sí lo son. El conjunto completo de diez ecuaciones simultáneas se podría introducir a un programa para resol-

ver ecuaciones, o se podría aplicar el siguiente procedimiento que no incluye más de dos ecuaciones simultáneas:



El único problema que queda es la solución simultánea de las ecuaciones 7 y 8. Primero reescribimos cada una de las ecuaciones en la forma $f(\xi_1, \xi_2) = 0$ multiplicando por los denominadores del lado izquierdo y colocando todos los términos a la izquierda del signo de igualdad. La ecuación 7 se transforma en

$$f_1(\xi_1,\xi_2) = \xi_1(\xi_1 + 2\xi_2) - 3.75(100 - \xi_1 - \xi_2)\,(100 + \xi_1 + 2\xi_2) = 0$$

y por la ecuación 8

$$f_2(\xi_1,\xi_2) = \xi_2(\xi_1 + 2\xi_2)^2 - 0.135(100 - \xi_1 - \xi_2)\,(100 + \xi_1 + 2\xi_2)^2 = 0$$

Estas dos ecuaciones se pueden resolver de manera simultánea mediante un programa para resolver ecuaciones, o por un procedimiento numérico como el algoritmo de Newton-Raphson (sección A.2h). La solución es $\xi_1 = 83.06$ mol, $\xi_2 = 6.127$ mol. Las ecuaciones 2-5, 9-10 y 1 dan, entonces, $n_1 = 10.81$ mol, $n_2 = 83.06$ mol, $n_3 = 6.127$ mol, $n_4 = 95.32$ mol, $n_5 = 0.5405$ mol, $n_6 = 10.27$ mol y $n_0 = 89.73$ mol.

El ejemplo final ilustra el análisis de un proceso de unidades múltiples con varios ciclos internos, utilizando el método modular secuencial y el basado en ecuaciones.

EJEMPLO 10.3-3 ***Simulación de una planta de nitrato de amonio***[2]

El nitrato de amonio, constituyente de muchos fertilizantes, se fabrica en la reacción de amoniaco con ácido nítrico acuoso:

$$NH_3(g) + HNO_3(ac) \rightarrow NH_4NO_3(ac)$$

La figura 10.3-1 muestra un diagrama de flujo marcado. El siguiente párrafo resume las principales características del proceso.

El ácido nítrico que se alimenta al proceso es una solución al 59.5% por peso que entra a un tanque de carga a razón de 10,970 kg/h. También se alimentan al tanque dos corrientes de recirculación que vie-

[2]Este ejemplo se basa en una descripción de proceso de L. B. Andersen y L. A. Wenzel, del libro *Introduction to Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Nueva York.

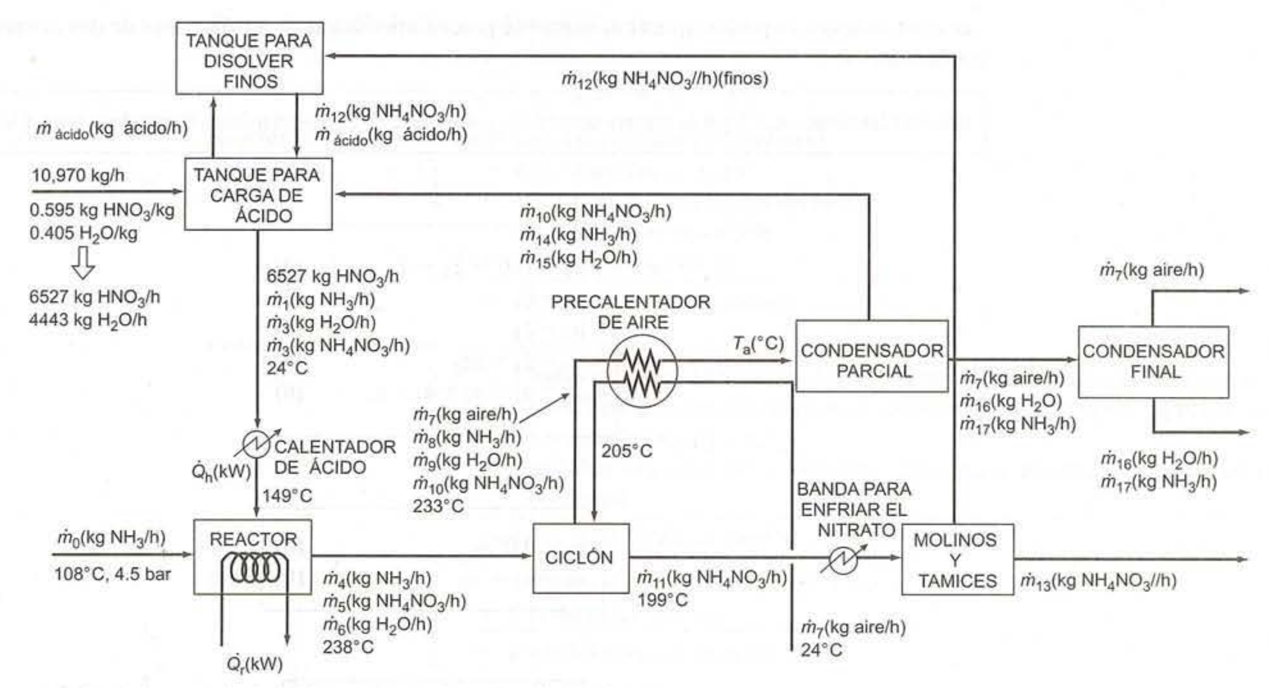


Figura 10.3-1 Diagrama de flujo de un proceso de producción de nitrato de amonio.

nen de diferentes partes del proceso. Ambas corrientes contienen nitrato de amonio y una contiene además amoniaco disuelto.

Una corriente líquida que sale del tanque de carga se calienta de 24°C a 149°C y se alimenta al reactor, junto con una corriente de vapor de amoniaco a 108°C y 4.5 bar. El amoniaco total alimentado al reactor está 5% en exceso respecto a la cantidad necesaria para reaccionar en su totalidad con el ácido nítrico en la alimentación. Bajo las condiciones de operación del reactor, el nitrato de amonio se forma como gotitas de líquido y la mayor parte del agua del ácido se vaporiza. La reacción procede hasta completarse.

El efluente del reactor —una mezcla de gas y líquido— sale del mismo a temperatura de 238°C y fluye a un separador de ciclón. El flujo tangencial de la mezcla genera una fuerza centrífuga sobre las gotitas de líquido, lo cual las impulsa hacia la pared, haciéndolas adherirse y escurrir por dicha pared hasta la base de la unidad, donde entran en contacto con aire caliente, el cual vaporiza casi toda el agua y una pequeña cantidad del nitrato de amonio, fundiendo el resto de este último. La proporción de masa del aire respecto al efluente del reactor que entra al ciclón es 0.045:1. Antes de entrar al ciclón, el aire se calienta de 24°C a 205°C por intercambio de calor con los gases que salen del ciclón.

La corriente de nitrato de amonio fundido sale del separador a 199°C y se enfría con aire sobre una banda transportadora lenta, hasta una temperatura a la cual se solidifica por completo. Después, el nitrato de amonio sólido se muele y se tamiza. Todas las partículas, con excepción de las más pequeñas (los "finos"), se someten a un proceso de recubrimiento y después se empacan y embarcan. Los finos, que constituyen 16.4% del nitrato alimentado al molino, se recirculan a un tanque donde se redisuelven en ácido y se recirculan al tanque de carga.

La corriente de gas que sale del ciclón contiene aire caliente, el amoniaco en exceso, el agua evaporada de la solución de ácido nítrico en el reactor y del líquido recolectado en el ciclón, y 3% del nitrato de amonio del efluente del reactor. La corriente sale del separador a 233°C, pasa por un precalentador de aire y entra a un condensador parcial, donde se condensa parte del agua y el amoniaco y casi todo el nitrato. La relación de equilibrio entre las composiciones de las corrientes de vapor y líquido que salen de esta unidad puede expresarse en la forma

$$y_{H_2O} = f_1(x_{H_2O}, x_{NH_3})$$

$$y_{NH_3} = f_2(x_{H_2O}, x_{NH_3})$$

donde y y x denotan las fracciones másicas en las fases gaseosa y líquida, respectivamente. La corriente de gas que sale del condensador parcial pasa a un segundo condensador, el cual retira el agua y el amoniaco restantes, dejando aire puro en esencia para descargarlo a la atmósfera.

Se desea calcular las velocidades de flujo másico $\dot{m}_0, \ldots, \dot{m}_{17}$ (vea la figura 10.3-1), la temperatura del gas que entra al condensador parcial (T_a) y los rendimientos térmicos en el calentador de ácido ($\dot{Q}_h$) y el reactor ($\dot{Q}_r$).

1. Haga el análisis de grados de libertad para el proceso.
2. Plantee una simulación modular secuencial del proceso utilizando los siguientes bloques:

MIX	Mezclar en forma adiabática dos o más corrientes de composición conocida para formar una corriente de salida única. Calcular las velocidades de flujo de los componentes y la temperatura de la corriente de salida.
REACT	Tomar como entrada una corriente de los reactivos a temperatura específica y llevar la reacción hasta su terminación a la temperatura de salida que se especifica.
SEPR	Separar una corriente de alimentación con velocidades de flujo específicas para los componentes en las dos corrientes de salida. Se especifican las fracciones de cada componente que integra a la primera corriente de salida.
CONDNS	Llevar a cabo una condensación parcial de una corriente de alimentación de componentes múltiples.
EXCH	Intercambiar el calor entre dos corrientes. Se especifican las velocidades de flujo de ambas corrientes, lo mismo que las temperaturas de entrada y salida de una corriente y la temperatura de entrada de la segunda.
HEAT	Elevar o reducir la temperatura de una corriente en una cantidad específica.
CONVG	Realizar una búsqueda Wegstein para determinar el valor de una o más variables de la corriente de desgarre.
CALC	Hacer un cálculo simple de una variable especificada de la corriente a partir de los valores de las variables de la corriente de entrada (una subrutina escrita por el usuario).

3. Escribir un conjunto de ecuaciones para todas las variables desconocidas; es decir, plantear el problema de manera adecuada para resolverlo mediante un algoritmo para resolver ecuaciones.

SOLUCIÓN

1. ***Análisis de grados de libertad.*** Presentaremos el análisis con un mínimo de comentarios. Trate de justificar para sí mismo el número de relaciones dadas para cada unidad de proceso.

Reactor (Contar los balances para las especies moleculares.)

8 variables ($\dot{m}_0, \ldots, \dot{m}_6$, $\dot{Q}_r$)
− 4 balances (amoniaco, agua, nitrato, energía) (No se incluye el balance del ácido nítrico porque no se marcó la velocidad de flujo de salida para esta especie.)
− 2 relaciones adicionales (% en exceso de amoniaco, conversión total)
+ 1 reacción química
= 3 grados de libertad locales

Ciclón

8 variables ($\dot{m}_4, \ldots, \dot{m}_{11}$)
− 3 balances (amoniaco, agua, nitrato de amonio) (¿Por qué no aire?)
− 2 reacciones adicionales (relación de masa de aire/efluente del reactor, división del nitrato de amonio)
= 3 grados de libertad locales

Molinos

3 variables ($\dot{m}_{11}, \ldots, \dot{m}_{13}$)
− 1 balance (nitrato de amonio)
− 1 relación adicional (% de finos)
= 1 grado de libertad local

Precalentador

5 variables ($\dot{m}_7, \ldots, \dot{m}_{10}$, T_a)
− 1 balance (de energía —¿Por qué no hay balances de materia?)
= 4 grados de libertad locales

Condensador parcial

9 variables ($\dot{m}_7$,..., $\dot{m}_{10}$, $\dot{m}_{14}$,..., $\dot{m}_{17}$, T_a)
− 2 balances (amoniaco, agua)
− 2 relaciones adicionales (relaciones de equilibrio para el amoniaco y el agua)
= 5 grados de libertad locales

Condensador final

3 variables ($\dot{m}_7$, $\dot{m}_{16}$, $\dot{m}_{17}$)
− 0 balances (¿Por qué?)
= 3 grados de libertad locales

Tanque para disolver finos

1 variable ($\dot{m}_{12}$) (Ignoramos $\dot{m}_{\text{ácido}}$, por motivos que se discuten más adelante
− 0 balances
= 1 grado de libertad local

Tanque para carga de ácido

7 variables ($\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$, $\dot{m}_3$, $\dot{m}_{10}$, $\dot{m}_{12}$, $\dot{m}_{14}$, $\dot{m}_{15}$)
− 3 balances (amoniaco, agua, nitrato de amonio)
= 4 grados de libertad locales

Calentador de ácido

4 variables ($\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$, $\dot{m}_3$, $\dot{Q}_h$)
− 1 balance (de energía)
= 3 grados de libertad locales

Proceso

27 grados de libertad locales
− 27 lazos (vaya a la figura 10.3-1 y cuéntelos)
= 0 grados de libertad netos locales

Por tanto, el proceso está bien definido.

Al realizar el análisis del tanque para disolver finos no prestamos atención a $\dot{m}_{\text{ácido}}$. Esto se debe a que, desde el punto de vista del análisis de proceso que se solicita, el valor de esta velocidad de flujo es, al mismo tiempo, indeterminado y poco importante. Cualquier cantidad de ácido que fluya al tanque para disolver finos desde el tanque de descarga de ácido, será la misma que fluya de regreso. Como el valor de $\dot{m}_{\text{ácido}}$ no tiene importancia para ninguno de los demás flujos de materia y no hay forma de calcular dicho valor a partir de la información dada acerca del proceso, podemos despreciarlo al plantear la simulación.

2. ***Simulación modular secuencial.*** El examen del diagrama de flujo de la figura 10.3-1 indica que hay dos ciclos en el proceso. El primero incluye al reactor, ciclón, precalentador, condensador parcial, tanque para carga de ácido y calentador de ácido; y el segundo incluye al reactor, ciclón, enfriador de nitrato de amonio, los molinos, el tanque para disolver finos, tanque para carga de ácido y calentador de ácido. Podemos desgarrar ambos ciclos al mismo tiempo entre el tanque de carga y el calentador de ácido, entre el calentador y el reactor, o entre el reactor y el ciclón. La corriente entre el reactor y el ciclón incluye tres variables ($\dot{m}_4$, $\dot{m}_5$ y $\dot{m}_6$), una de las cuales puede eliminarse de inmediato en virtud del porcentaje de amoniaco en exceso especificado en la alimentación al reactor. Como ninguna otra corriente potencial de desgarre incluye menor número de variables, elegiremos a éste como el punto de desgarre.

La figura 10.3-2 muestra el diagrama de bloques de la simulación. Observe las siguientes características del diagrama.

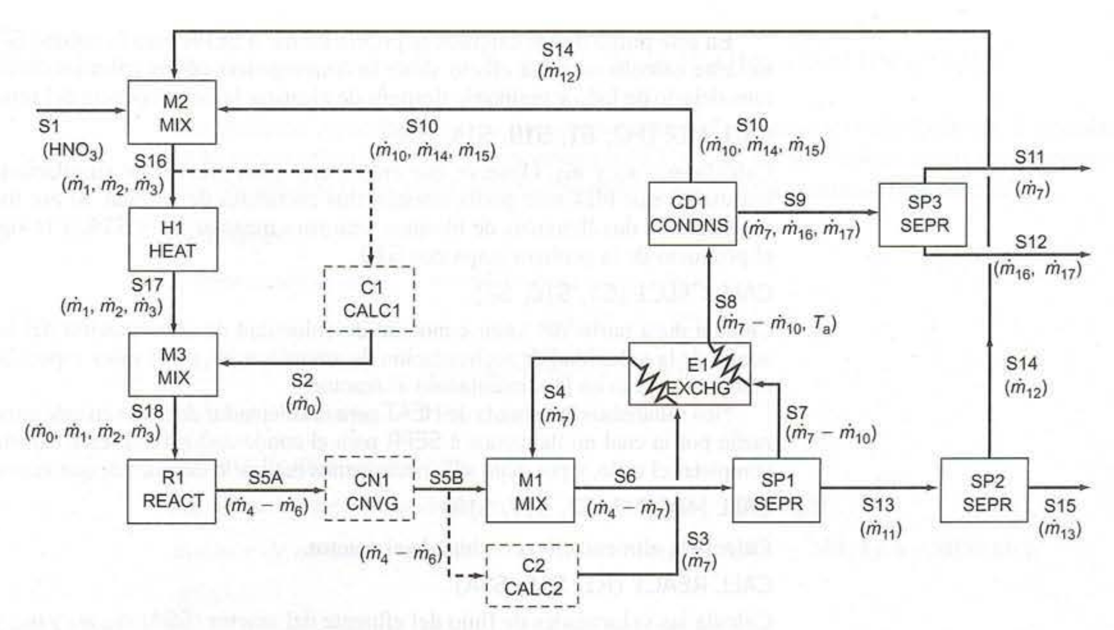


Figura 10.3-2 Diagrama de bloques para la simulación modular secuencial del proceso de nitrato de amonio.

1. No se incluyen bloques para el disolvedor de finos y el enfriador de nitrato de amonio, ya que ambas unidades sólo sirven para pasar una corriente de material de una a otra unidad. Si se requirieran balances de energía para estas unidades, entonces incluiríamos bloques para ellas.
2. Se incluyen dos bloques de cálculo. En el primero (C1), se calcula el valor de la velocidad de alimentación fresca de amoniaco ($\dot{m}_0$), a partir del valor conocido de velocidad de alimentación del ácido nítrico, la cantidad calculada de amoniaco recirculado ($\dot{m}_1$) y el porcentaje en exceso de amoniaco especificado en la alimentación al reactor (5%). En el segundo bloque (C2), se debe calcular la velocidad de flujo del aire ($\dot{m}_7$) a partir de la velocidad conocida de flujo másico del efluente del reactor ($\dot{m}_4 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6$) y la relación de masas especificadas entre el aire y el efluente del reactor (0.045).
3. El bloque SEPR debe usarse para simular el ciclón. Sin embargo, como este bloque sólo acepta una corriente de alimentación, el efluente del reactor y la alimentación de aire deben combinarse primero en una operación de MIX, aunque no haya una etapa física de mezcla en el proceso.

La simulación comenzaría suponiendo valores para las variables de las corrientes de desgarre (S5B). La subrutina de llamado de la secuencia de simulación sería entonces como sigue:

CALL CALC2(C1, S5B, S3)

Calcula $\dot{m}_7$ y por tanto las corrientes S3, S4 y S11

CALL MIX (M1, S5B, S4, S6)
CALL SEPR (SP1, S6, S7, S13)

Toma como entrada las velocidades de flujo de aire $\dot{m}_7$, amoniaco ($\dot{m}_4$), nitrato de amonio ($\dot{m}_5$) y agua ($\dot{m}_6$) que entran al ciclón y las separaciones conocidas de aire, amoniaco, agua y nitrato de amonio, y calcula las velocidades de flujo de los componentes de las corrientes S7 y S13 ($\dot{m}_8$,..., $\dot{m}_{11}$).

CALL SEPR (SP2, S13, S14, S15)

Calcula $\dot{m}_{12}$ y $\dot{m}_{13}$ a partir de la fracción especificada de finos en el producto del molino.

CALL EXCH (E1, S3, S4, S7, S8)

Calcula T_a a partir de las velocidades de flujo conocidas de las corrientes y las otras tres temperaturas de corriente.

CALL CONDS (CD1, S8, S9, S10)

Calcula $\dot{m}_{14}$,..., $\dot{m}_{17}$ a partir de las velocidades de flujo conocidas de la corriente S8 y las relaciones de equilibrio para amoniaco y agua. Si se especificaran las temperaturas de S9 y S10, la subrutina también podría determinar el rendimiento térmico necesario en el condensador.

En este punto de los cálculos se podría llamar a SEPR para la unidad SP3. Sin embargo, como este cálculo no tiene efecto sobre la convergencia de los cálculos cíclicos iterativos, podemos dejarlo de lado y realizarlo después de alcanzar la convergencia del procedimiento iterativo.

CALL MIX (M2, S1, S10, S14, S16)

Calcula $\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$ y $\dot{m}_3$. Observe que en los ejemplos previos de simulación de hoja de cálculo, nuestro bloque MIX sólo podía manejar dos corrientes de entrada. Si ése fuese el caso aquí, necesitaríamos dos llamadas de bloques: una para mezclar S1 y S14, y la siguiente para mezclar el producto de la primera etapa con S10.

CALL CALC1 (C1, S16, S2)

Calcula $\dot{m}_0$ a partir del valor conocido de velocidad de alimentación del ácido nítrico, el valor actual de la velocidad de recirculación de amoniaco ($\dot{m}_1$) y el valor especificado de 5% de amoniaco en exceso en la alimentación al reactor.

Nos saltaremos la llamada de HEAT para el calentador de ácido en este punto, debido a la misma razón por la cual no llamamos a SEPR para el condensador final. Este cálculo no se necesita para completar el ciclo, y por tanto sólo necesitamos realizarlo después de que converja el cálculo cíclico.

CALL MIX (M3, S2, S17, S18)

Calcula la alimentación combinada al reactor.

CALL REACT (R1, S18, S5A)

Calcula las velocidades de flujo del efluente del reactor (S5A) $\dot{m}_4$, $\dot{m}_5$ y $\dot{m}_6$, y el rendimiento térmico necesario sobre el reactor, $\dot{Q}r$.

CALL CONVG (CN1, S5A, S5B)

Compara los valores estimados (S5B) y recalculados (S5A) de las variables de la corriente de desgarre. Si no concuerdan dentro de una tolerancia específica, el programa genera un nuevo conjunto de valores estimados empleando el algoritmo de Wegstein y regresa al primer paso [CALL MIX (M1,...)] para iniciar un nuevo ciclo. Cuando se logra la convergencia, el programa procede a realizar los cálculos restantes.

CALL SEPR (SP3, S9, S11, S12)

Calcula las velocidades de flujo de dos de las corrientes de producto del proceso. Si se especificaran las temperaturas de S9, S11 y S12, también se podría realizar un balance de energía sobre esta unidad.

CALL HEAT (H1, S16, S17)

Calcula el rendimiento térmico requerido en el calentador de ácido, $\dot{Q}_h$.

3. ***Simulación basada en ecuaciones.*** Las siguientes son las ecuaciones del sistema. Verifique que cada conjunto de expresiones sea consistente con el análisis de grados de libertad para esa unidad.

Reactor

Ácido nítrico alimentado (y que reaccionó) = (6527 kg/h)/(63.0 kg/kmol) = 103.6 kmol/h

Exceso de amoniaco: $$\frac{\dot{m}_0 + \dot{m}_1}{17.0 \text{ kg/kmol}} = 1.05 \times 103.6 \text{ kmol/h}$$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_0 + \dot{m}_1 = 1849 \text{ kg/h} \quad \textbf{(1)}$$

Balance de agua: $\dot{m}_2 = \dot{m}_6$ **(2)**

Balance de nitrato de amonio: $\dot{m}_5 = 103.6$ kmol/h formados (80.0 kg/kmol)

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_5 = 8288 \text{ kg/h}$$

Balance de amoniaco: $\dot{m}_4 = 1849$ kg/h alimentado $-$(103.6 kmol/h reacciona)(17.0 kg/kmol)

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}_4 = 88 \text{ kg/h}$$

Balance de energía: $\dot{Q}_r = \sum_{\text{salida}} \dot{m}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_i \hat{H}_i + [103.6 \text{ kmol HNO}_3 / \text{h}]\Delta \hat{H}_r^\circ$ **(3)**

Las entalpias especificadas para los componentes del producto y la alimentación se calcularían en kJ/kg, en relación con los componentes a 25°C (ácido nítrico líquido, amoniaco gaseoso y nitrato de amonio sólido) y el calor de reacción estándar se determinaría en kJ/kmol.

Centrífuga

Alimentación de aire: $\dot{m}_7 = 0.045(\dot{m}_4 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6)$

$\Downarrow \dot{m}_4 = 88 \text{ kg/h}, \dot{m}_5 = 8288 \text{ kg/h}$

$\dot{m}_7 = 0.045\dot{m}_6 + 377 \text{ kg/h}$ **(4)**

Balance de amoniaco: $\dot{m}_8 = \dot{m}_4 = 88 \text{ kg/h}$

Balance de agua: $\dot{m}_9 = \dot{m}_6$ **(5)**

Vaporización de nitrato de amonio: $\dot{m}_{10} = 0.03\dot{m}_5 = 249 \text{ kg/h}$

Balance de nitrato de amonio: $\dot{m}_{11} = \dot{m}_5 - \dot{m}_{10} = (8288 - 249) \text{ kg/h} = 8039 \text{ kh/h}$

Molinos

Finos: $\dot{m}_{12} = 0.164\dot{m}_{11} = 1318 \text{ kg/h}$

Balance de nitrato de amonio: $\dot{m}_{13} = \dot{m}_{11} - \dot{m}_{12} = 6721 \text{ kg/h}$

Precalentador de aire

Balance de energía: $\left[\sum_i \dot{m}_i C_{pi}\right](233°\text{C} - T_a) = \dot{m}_7 C_{p7}(205°\text{C} - 24°\text{C})$ **(6)**

Condensador parcial

$y_{H_2O} = \dot{m}_{16}/(\dot{m}_7 + \dot{m}_{16} + \dot{m}_{17})$ **(7)**

$y_{NH_3} = \dot{m}_{17}/(\dot{m}_7 + \dot{m}_{16} + \dot{m}_{17})$ **(8)**

$x_{H_2O} = \dot{m}_{15}/(\dot{m}_{10} + \dot{m}_{14} + \dot{m}_{15})$ **(9)**

$x_{NH_3} = \dot{m}_{14}/(\dot{m}_{10} + \dot{m}_{14} + \dot{m}_{15})$ **(10)**

$y_{H_2O} = f_1(x_{H_2O} + x_{NH_3})$ **(11)**

$y_{NH_3} = f_2(x_{H_2O} + x_{NH_3})$ **(12)**

Balance de NH_3*:* $\dot{m}_8 = \dot{m}_{14} + \dot{m}_{17}$ **(13)**

Balance de H_2O*:* $\dot{m}_9 = \dot{m}_{15} + \dot{m}_{16}$ **(14)**

Tanque de carga de ácido

Balance de NH_3*:* $\dot{m}_{14} = \dot{m}_1$ **(15)**

Balance de H_2O*:* $4443 \text{ kg/h} + \dot{m}_{15} = \dot{m}_2$ **(16)**

Balance de nitrato de amonio: $\dot{m}_{10} + \dot{m}_{12} = \dot{m}_3$

$\Downarrow \dot{m}_{10} = 249 \text{ kg/h}, \dot{m}_{12} = 1318 \text{ kg/h}$

$\dot{m}_3 = 1567 \text{ kg/h}$

Calentador de ácido

Balance de energía: $\dot{Q}_h \left[\sum_{\text{todas las especies}} \dot{m}_i C_{pi}\right](149°\text{C} - 24°\text{C})$ **(17)**

En este punto tenemos 17 ecuaciones con 17 incógnitas: $\dot{m}_0$, $\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$, $\dot{m}_6$, $\dot{m}_7$, $\dot{m}_9$, $\dot{m}_{14}$ a $\dot{m}_{17}$, T_a, $\dot{Q}_r$, $\dot{Q}_h$ y las cuatro fracciones másicas definidas por las ecuaciones 7 a 10. El sistema de ecuaciones puede resolverse mediante un algoritmo basado en ecuaciones.

10.4 PAQUETES COMERCIALES PARA SIMULACIÓN DE PROCESOS

Se ha escrito un gran número de programas para simular procesos en estado estacionario mediante un método modular secuencial (algunos con capacidad integrada para resolver ecuaciones simultáneas). Al momento de escribir este libro, los programas generales de uso más frecuente y las compañías que los distribuían eran ASPEN PLUS® (Aspen Tech), CHEMCAD® (Chemstations), HYSYS® (Hyprotech), DESIGN II® (WinSim) y PROVISION® (Simulation Sciences). Se han creado otros programas específicos para industrias particulares de proceso, como la de procesamiento del petróleo y las de fabricación de pulpa y papel.

Además de incluir previsiones para simular la mayoría de los principales tipos de equipos de proceso, los más extensos de estos programas tienen rutinas que generan las propiedades físicas de cientos de especies químicas, ya sea a partir de tablas de datos integrados en ellos o mediante fórmulas de estimación. Entre los datos almacenados hay puntos de fusión y de ebullición, densidades de líquidos, constantes críticas, capacidades caloríficas, calores latentes, solubilidades y presiones de vapor.

El programa de simulación se escribe de manera que una subrutina de bloques que requiera de una propiedad física la obtenga en forma automática del banco de datos. Además, el usuario puede tener acceso directo a los datos, y no es raro que se usen programas de simulación sólo para generar las propiedades físicas de los materiales sin realizar la simulación en realidad.

Es normal que el diseño de una unidad de proceso para lograr una salida deseada a partir de una entrada específica incluya el cálculo del tamaño de la unidad, el cual es el principal determinante de los costos de instalación y operación de la unidad. Se han propuesto incontables fórmulas generales de estimación para predecir el costo de un tipo específico de unidad a partir de un parámetro dependiente del tamaño (p. ej., volumen, área de transferencia de calor o potencia nominal de una bomba). Estas fórmulas se han integrado en algunos programas de simulación. El procedimiento normal para usarlas es resolver todos los balances de materia y energía del sistema de la manera que describimos, y después llamar las subrutinas que determinan los tamaños y costos de las unidades.

Los simuladores de hoja de cálculo basados en ecuaciones no habían alcanzado el nivel de comercialización de sus contrapartes modulares secuenciales al momento de escribir este libro, y el desarrollo de algoritmos eficientes para resolver ecuaciones es el tema de una gran cantidad de estudios en proceso.

10.5 CONSIDERACIONES FINALES

Este capítulo presenta la simulación de procesos por computadora —el uso de estas máquinas para llevar a cabo cálculos de balances de materia y energía para procesos en estado estacionario—. Al recordar el material del capítulo tenga en mente los siguientes puntos:

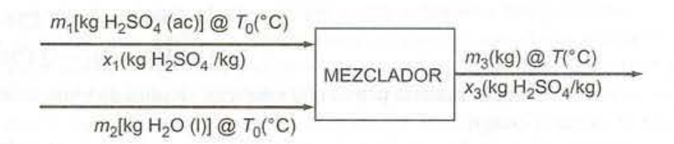
- Independientemente de que realice el análisis de procesos a mano o con un programa de hoja de cálculo o de simulación, sólo es posible determinar todas las variables desconocidas del proceso asociadas con el mismo si éste tiene 0 grados de libertad. Por tanto, siempre es conveniente llevar a cabo dicho análisis antes de intentar resolver las ecuaciones del sistema.
- Si un proceso tiene grados de libertad positivos, debe elegir tantas variables de diseño como grados de libertad, y luego resolver las ecuaciones de estado del sistema para determinar las variables restantes (de estado). Las variables que elija como las de diseño pueden tener un efecto determinante sobre la dificultad de los cálculos subsecuentes.
- Para procesos de una unidad, por lo general es deseable elegir variables de diseño que minimicen el número de ecuaciones de estado que deben resolverse de manera simultánea. Para procesos de unidades múltiples se recomienda escoger variables de diseño que minimicen el número de ciclos en el diagrama de flujo. Cuando haga cálculos para ciclos de diagramas de flujo, es deseable desgarrar tantos ciclos como sea posible con un número mínimo de variables de corrientes de desgarre. Puede ser que estas reglas generales no siempre conduzcan a los cálculos más eficientes y es posible que se contradigan entre sí, así que encontrar la mejor combinación de variables de diseño y de corrientes de desgarre en procesos complejos puede requerir innumerables aplicaciones de prueba y error.
- Al construir por primera vez una simulación, no crea en ninguno de los resultados iniciales que obtenga hasta que haya verificado el mayor número posible de los mismos con cálculos manuales. Una vez comprobado el primer conjunto de resultados, es probable que sea seguro creer en los resultados para casos adicionales. (Sin embargo, nunca hay garantías absolutas.)

En este punto le aconsejamos repasar los objetivos al principio del capítulo y el material del mismo sobre cualquier objetivo que sienta aún no haber dominado en su totalidad.

PROBLEMAS

10.1. Dibuje y marque el diagrama de flujo y determine el número de grados de libertad para cada uno de los sistemas dados. Proporcione un conjunto factible de variables de diseño y, de ser posible, un conjunto no factible. La solución al inciso (a) se da como ejemplo.

(a) Una solución acuosa de ácido sulfúrico a temperatura T_0 se diluye con agua pura a la misma temperatura en un mezclador adiabático. Calcule la temperatura final de la mezcla.



Solución: 7 variables (m_1, x_1, m_2, m_3, x_3, T_0, T)
− 3 relaciones (2 balances de materia y 1 de energía)
= 4 grados de libertad

Un conjunto factible de variables de diseño (hay otros) es

$$\{m_1, x_1, m_2, T_0\}$$

Si le dan los valores de estas variables puede calcular m^3 (balance total de masa), x_3 (balance H_2SO_4) y T (balance de energía). Un conjunto no factible es

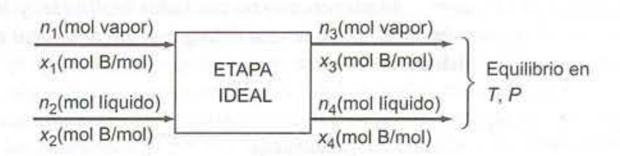
$$\{m_1, m_2, m_3, T_0\}$$

Una vez especificados m_1 y m_2, se fija m_3 al realizar el balance total de materia y no se le puede asignar un valor de manera independiente.

(b) Un gas natural que contiene metano, etano y propano a temperatura T_1, se mezcla con aire precalentado a temperatura T_2, y la mezcla se calienta a 200°C. Calcule la alimentación necesaria de calor.

(c) Una corriente que contiene vapor de hexano en nitrógeno a temperatura T_1 se enfría a presión constante, condensando 95% del hexano. Calcule la temperatura del producto.

10.2. Benceno (B) y clorobenceno (C) se separan en una columna de destilación. Se alimentan corrientes de vapor y líquido, cada una conteniendo ambas especies, a uno de los platos de la columna, y de dicho plato salen corrientes de vapor y líquido. El plato funciona como una **etapa ideal** (vea el problema 6.63): las corrientes del efluente están en equilibrio a la temperatura T y la presión P, con composiciones relacionadas por la ley de Raoult, ecuación 6.4-1.



Calcule el número de grados de libertad. Después, especifique conjuntos de variables de diseño para los cuales la resolución de las variables de estado restantes sería (a) directa, (b) iterativa, y (c) imposible.

10.3. El sulfato de bario se reduce con carbono como parte del proceso de fabricación del litopone, un pigmento blanco:

$$2\ BaSO_4(s) + 4\ C(s) \rightarrow 2\ BaS(s) + 4\ CO_2(g)$$

Una mezcla de barita molida (un mineral que contiene x_B kg $BaSO_4$/kg de barita) y carbón (que contiene x_C kg C/kg de carbón) a la temperatura T_0(K) se alimenta a un horno. Casi todo el sulfato de bario de la alimentación se transforma. Como parte del diseño del horno, y tomando como base 100 kg de mineral de barita, debe especificar las masas de carbón alimentado y de carbono, sulfuro de bario, dióxido de carbono y otros sólidos que emergen del reactor, además de la temperatura del producto y la alimentación necesaria de calor al horno.

(a) Dibuje y marque un diagrama de flujo y calcule los grados de libertad del proceso.

(b) Esboce el procedimiento de solución (es decir, ennumere en orden las ecuaciones que escribiría y las variables que determinaría) si le dan los valores de x_B, x_C, T_0, el porcentaje en exceso de alimentación de carbón y la temperatura del producto. Si una solución requiere una iteración o es imposible, indíquelo.

(c) Repita el inciso (b), suponiendo que las variables especificadas son x_B, x_C, T_0, la masa de BaS producida y la alimentación de calor al horno.

(d) Repita el inciso (b), asumiendo que las variables especificadas son x_B, x_C, T_0, el porcentaje en exceso de alimentación de carbón, y la alimentación de calor al horno.

10.4. El alcohol etílico puede oxidarse con bacterias para dar ácido acético por la secuencia de fermentación en dos pasos:

$$2\,C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2\,CH_3CHO + 2\,H_2O$$
$$2\,CH_3CHO + O_2 \rightarrow 2\,CH_3COOH$$

Si la materia prima que contiene alcohol es vino, cidra o solución de malta, la solución resultante es *vinagre*.

Una solución acuosa que contiene alcohol etílico en agua se fermenta para producir ácido acético diluido. La mezcla de alimentación (la solución de etanol y las bacterias que realizan la fermentación) y aire se alimentan a la temperatura T_0. La solución de producto contiene etanol, acetaldehido (CH_3CHO), ácido acético y agua. Todos los efluentes líquidos y gaseosos están a la temperatura T. Las variables implicadas en el proceso son n_f (moles de solución de alimentación), x_{ef} (moles de etanol/moles de solución de alimentación), n_{aire} (moles de aire alimentado), P_{xs} (porcentaje de aire en exceso), n_e, n_{ah}, n_{aa}, n_w (gramos-mol de etanol, acetaldehído, ácido acético y agua, respectivamente, en la mezcla de producto), n_{ox}, n_n (gramos-mol de oxígeno y nitrógeno, en forma respectiva, que emergen del reactor)y, T_0, T, y Q (kJ de calor transferido).

(a) Calcule el número de grados de libertad del proceso. ¿Cómo diferiría la respuesta si el reactor fuera adiabático?

(b) Esboce el procedimiento de solución para determinar todas las variables desconocidas a partir de valores dados de n_f, x_{ef}, P_{xs}, n_e, n_{ah}, T_0 y T.

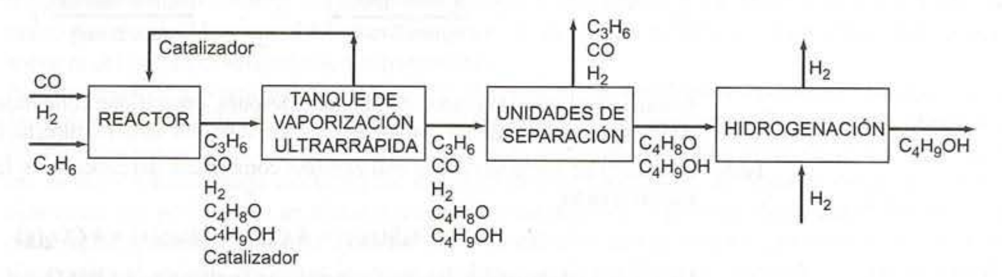
(c) Especifique un conjunto de variables de diseño que harían necesaria una solución iterativa para las variables de estado restantes.

(d) Especifique un conjunto infactible de variables de diseño.

10.5. El propileno se convierte en butiraldehído y *n*-butanol en la reacción en secuencia:

$$C_3H_6 + CO + H_2 \rightarrow C_3H_7CHO \quad \text{(butiraldehído)}$$
$$C_3H_7CHO + H_2 \rightarrow C_4H_9OH \quad (n\text{-butanol})$$

Propileno líquido, monóxido de carbono e hidrógeno gaseosos, y un catalizador soluble de cobalto se alimentan a un reactor catalítico de alta presión. El efluente del reactor pasa a un tanque de vaporización ultrarrápida donde todos los constituyentes de la solución se vaporizan con excepción del catalizador, que se recircula al reactor. Los productos de reacción se separan de los reactivos sin consumir mediante un proceso de unidades múltiples, y la corriente de producto, que contiene butiraldehído y *n*-butanol, se somete a hidrogenación adicional con exceso de hidrógeno, convirtiendo todo el butiraldehído en butanol:



(La p. 769 del libro *Shreve's Chemical Process Industries*, de G.T. Austin, 5a. edición, McGraw-Hill, Nueva York, incluye un diagrama de flujo más detallado.)

(a) Dibuje y marque de nuevo el diagrama de flujo, incluyendo en el marcado las velocidades de flujo molar de todos los componentes de las corrientes, las temperaturas de cada corriente y los rendimientos térmicos ($\dot{Q}$) para cada unidad. Si la cantidad completa de una especie que entra a la

unidad de proceso sale en una corriente de producto única, utilice el mismo marcador para la variable en la entrada y la salida. Calcule el número de grados de libertad para cada subproceso (el reactor, tanque de vaporización ultrarrápida, proceso de separación e hidrogenador) y luego el número de grados de libertad para todo el proceso. (Vea el ejemplo 10.3-1.)

(b) ¿Por qué la velocidad de circulación del catalizador debe ser una variable de diseño?

10.6. El butano normal se isomeriza en forma catalítica a isobutano. Una corriente fresca de alimentación que contiene *n*-butano puro a temperatura T_1(°C) se mezcla de manera adiabática con otra de recirculación que contiene *n*-butano e isobutano, y la corriente combinada se alimenta al reactor, donde se transforma parte, pero no todo, del *n*-butano. El efluente del reactor se bombea a una columna de destilación. El contenido principal del producto del domo es isobutano y una pequeña cantidad de *n*-butano. El producto de fondos, que también contiene ambas especies, es la corriente que se recircula al reactor. Las corrientes que salen de la columna de destilación están a distintas temperaturas.

(a) Determine el número de grados de libertad que se asocian con el mezclador de la alimentación, el reactor, la columna de destilación y el proceso entero. Incluya todas las temperaturas desconocidas de las corrientes de proceso y los rendimientos térmicos de las unidades de proceso en su análisis.

(b) Suponga que se logra una conversión en un paso de 35.0% en el reactor, el producto del domo de la columna de destilación contiene 88.5 mol% de isobutano, y la corriente de recirculación contiene 85.0 mol% de *n*-butano. Calcule la conversión total, la proporción de recirculación (mol de recirculación/mol de alimentación fresca), y los gramos-mol de producto del domo generados por cada 100 mol de alimentación fresca.

(c) Resuelva de nuevo el problema del inciso (b), pero esta vez emplee un proceso de simulación modular secuencial del proceso. Tome como base de cálculo 100 mol de alimentación fresca y elija n_r (moles recirculados) como la variable de la corriente de desgarre. Comience suponiendo que $n_r = 100$ mol y lleve a cabo tres iteraciones sucesivas por sustitución (Apéndice A.2). ¿Cuál es el porcentaje de error en el tercer valor calculado para n_r?

(d) Repita el inciso (c), pero realice un paso de aceleración de Wegstein (Apéndice A.2) después de las dos primeras iteraciones sucesivas de sustitución. ¿Cuál es el porcentaje de error en el último valor calculado para n_r?

(e) Elabore una hoja de cálculo para realizar los cálculos de los incisos (c) y (d), usando el ejemplo 10.2-3 como modelo. Proceda hasta la convergencia.

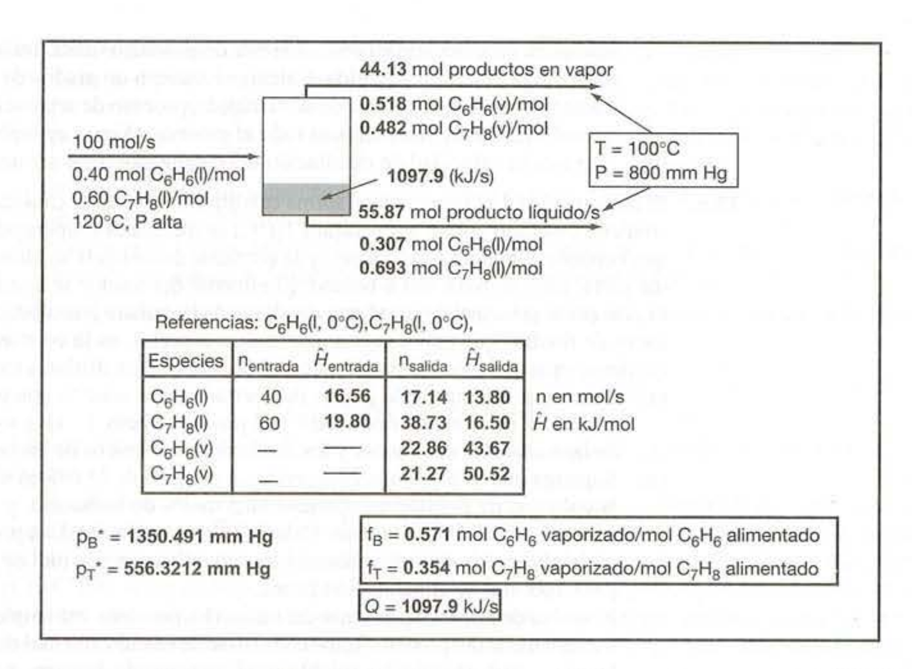
10.7. Simule un módulo llamado SPLIT, que tome una corriente de alimentación (SF) y se divida en dos corrientes (S1 y S2), cada una con la composición y temperatura de la corriente de alimentación. Una fracción X1 de la corriente de alimentación se transforma en la corriente S1 y una fracción (1−X1) se convierte en S2. Puede haber hasta cuatro componentes en la corriente de alimentación, de modo que cada corriente tiene asociados cinco atributos: cuatro velocidades de flujo molar de los componentes y la temperatura de la corriente. Pruebe su simulación con una corriente de alimentación que fluye a una velocidad de 150 mol/h a $T = 315$ K y contiene 35 mol% de *n*-octano (A), 57% de isooctano (B), y el balance de una especie químicamente inerte (C), que se dividirá en dos corrientes en la proporción 60:40.

(a) Haga una hoja de cálculo para llevar a cabo la simulación. Dibuje un diagrama de flujo en la hoja de cálculo y marque cada corriente indicando las velocidades de flujo de los componentes y la temperatura (vea el ejemplo 10.2-1). Incluya la relación de división (X1) en una celda aparte y varíela para demostrar su efecto sobre las velocidades de flujo de los componentes en las corrientes S1 y S2.

(b) Escriba un subprograma de computadora para simular el módulo (vea el ejemplo 10.2-1). Los argumentos del subprograma deben ser SF, S1 y S2 (arreglos de cinco miembros cada uno), X1 y N, el número de componentes en la corriente de alimentación (que puede ser cualquier número del 1 al 4). X1, N y los elementos de SF son las variables de entrada y los elementos de S1 y S2 son las variables de salida. Escriba y corra un programa que se pueda llamar y que asigne los valores de los casos de prueba a las variables de alimentación, llame al subprograma del módulo, e imprima los atributos de S1 y S2.

10.8. Le asignaron la tarea de simular un evaporador ultrarrápido que separa una corriente de alimentación líquida que contiene benceno y tolueno a la temperatura T_F(°C) en corrientes de producto líquido y en vapor en equilibrio a temperatura T(°C) y presión P(mm Hg). Las composiciones de las corrientes de producto se relacionan por la ley de Raoult (ecuación 6.4-1), y las presiones de vapor de los componentes se expresan por la ecuación de Antoine (tabla B.4).

La siguiente página muestra una hoja de cálculo que lleva a cabo los balances de materia y energía necesarios, y los cálculos del equilibrio vapor-líquido para esta unidad de proceso. En el caso de prueba, una mezcla de 40 mol% de benceno-60 mol% de tolueno se alimenta al evaporador a T_F = 120°C y presión lo bastante alta para asegurar que la corriente de alimentación permanezca en estado líquido. La unidad funciona a $T = 100$°C y $P = 800$ mm Hg.



Especies	$n_{entrada}$	$\hat{H}_{entrada}$	n_{salida}	$\hat{H}_{salida}$
C_6H_6(l)	40	**16.56**	**17.14**	**13.80**
C_7H_8(l)	60	**19.80**	**38.73**	**16.50**
C_6H_6(v)	—	—	**22.86**	**43.67**
C_7H_8(v)	—	—	**21.27**	**50.52**

Las capacidades caloríficas del benceno líquido y el tolueno se toman como 0.138 kJ/(mol·°C) y 0.165 kJ/(mol·°C), respectivamente, y las capacidades caloríficas del vapor y los calores de vaporización de ambas especies son los que se dan en el Apéndice B.

(a) Derive expresiones para las cantidades en negritas de la hoja de cálculo —es decir, las velocidades de flujo y las composiciones de las corrientes de producto líquido y en vapor, las presiones de vapor del benceno y el tolueno a la temperatura del evaporador, las fracciones de vaporización del benceno y tolueno, las entalpias específicas de benceno y tolueno líquidos a T_F y T y de benceno y tolueno en vapor a T (todas ellas en relación con la especie líquida a 0°C), y la velocidad requerida de transferencia de calor al evaporador.

(b) Elabore una hoja de cálculo similar a la que se muestra arriba, introduciendo las fórmulas derivadas en el inciso (a) y, de ser posible, integrando las gráficas para las corrientes y la unidad de proceso. En las fórmulas, introduzca las direcciones de las celdas de variables que aparecen en otros sitios en la hoja de cálculo: por ejemplo, si una fórmula incluye la fracción molar del benceno en la alimentación, no escriba "0.40" en la hoja de cálculo, sino la dirección de la celda de esta variable. De este modo, las variables como la fracción molar de benceno en la alimentación, y la temperatura y la presión del evaporador pueden cambiarse y los nuevos valores de las variables calculadas se determinarán de manera instantánea. Cuando la hoja de cálculo esté completa, úsela para determinar las temperaturas de los puntos de burbuja y de rocío de una mezcla de 40 mol% de benceno-60 mol% de tolueno a P = 800 mm Hg. Imprima las hojas de cálculo para T = 100°C y para las temperaturas de los puntos de burbuja y de rocío.

(c) Escriba el código para un subprograma llamado FLASH que simule el evaporador. Las variables de entrada deben ser los atributos de la corriente de alimentación (velocidades de flujo de benceno y tolueno y T_F), T, P, y las propiedades físicas de las especies de la corriente de alimentación (constantes de Antoine, los coeficientes de la fórmula de capacidad calorífica para el líquido y el vapor y los calores de vaporización). Las variables de salida son los atributos de las corrientes de los productos de vapor y líquido y $\dot{Q}$. Escriba y corra un programa que se pueda llamar y defina los valores de las variables de la corriente de alimentación y otras variables de entrada (utilice los valores de los casos de prueba), que llame al subprograma e imprima las variables de salida. Las propiedades físicas pueden pasarse al subprograma ya sea como argumentos o a través de un bloque COMMON o GLOBAL.

10.9. Se le encomienda simular un evaporador ultrarrápido que convierta una corriente de alimentación líquida (SF) que contenga N especies a alta presión en corrientes de producto líquido y en vapor (SL, SV) en equilibrio a la temperatura T(°C) y presión P(mm Hg). Las composiciones de las corrientes de producto líquido y en vapor se relacionan por la ley de Raoult (ecuación 6.4-1), y las presiones de vapor de los componentes se expresan mediante la ecuación de Antoine, tabla B.4.

(a) Escriba los balances de masa y energía para el sistema y las relaciones de equilibrio en términos de las siguientes variables:

NF, NL, NV	Las velocidades de flujo molar (mol/s) de la alimentación, el producto líquido y el producto de vapor.
XF(I) XL(I) XV(I)	Las fracciones molares del *i*-ésimo componente en la alimentación, el producto líquido y el producto de vapor, donde I abarca desde 1 hasta $(N - 1)$.
TF, T, P	Temperaturas de la alimentación, del vaporizador y la presión, respectivamente.
PV(I)	Presiones de vapor de las N especies a la temperatura T, donde I abarca de 1 a N.
A(I) B(I) C(I)	Constantes de la ecuación de Antoine para las N especies incluidas en el proceso (transmitidas a la subrutina a través de un enunciado COMMON o GLOBAL).
CP(I)	Capacidades caloríficas en la fase líquida [kJ/(mol·°C)] de las N especies (transmitidas a través de COMMON o GLOBAL). Suponga independencia de la temperatura.
HV(I)	Calores de vaporización (kJ/mol) de las N especies (transmitidas a través de COMMON o GLOBAL). Suponga independencia de la temperatura.
Q	La entrada necesaria de calor (kW) al vaporizador.

Demuestre que el sistema tiene $(N + 3)$ grados de libertad, contando como variables del sistema tres velocidades de flujo de corrientes, $3(N - 1)$ fracciones molares, N presiones de vapor, TF, T, P y Q. Después, elabore un procedimiento de prueba y error para determinar las velocidades de flujo de las corrientes de producto y las fracciones molares y Q a partir de los valores especificados para TF, T, P, y la velocidad de flujo molar de la corriente de alimentación y las fracciones molares de los componentes.

(b) Escriba una subrutina modular FLASHN para implementar el procedimiento trazado en el inciso (a) para una corriente de alimentación que contenga hasta siete componentes. Los argumentos de la subrutina deben ser N, SF, SV, SL, P y Q, donde SF, SV y SL son arreglos de ocho miembros. Los primeros N elementos de cada arreglo son las velocidades de flujo molar de los componentes y el elemento (N +1)-ésimo es la temperatura de la corriente. Las variables de entrada son SL(N + 1) y SV(N + 1) (y ambas son iguales a la temperatura del vaporizador), P, y los atributos de SF (N velocidades de flujo molar y la temperatura de la alimentación), las variables de salida son Q y los atributos restantes de SV y SL.

(c) Pruebe su código con una corriente de alimentación que contenga 34.8 mol% de *n*-pentano, 30.0 mol% de *n*-hexano y el balance de *n*-heptano y fluye a velocidad de 1.00 mol/s, la cual se someterá a vaporización ultrarrápida desde 363 K y alta presión hasta 338 K y 611 mm Hg. Las capacidades caloríficas del pentano, hexano y heptano [en kJ/(mol·K)] líquidos pueden considerarse como 0.188, 0.216 y 0.213, respectivamente, y los calores de vaporización pueden considerarse como los valores en los puntos de ebullición normales de estas sustancias. Escriba y corra un programa que pueda llamarse y defina los atributos de SF y otros parámetros de entrada (incluyendo las capacidades caloríficas y los calores de vaporización), que llame a la subrutina del módulo, e imprima los atributos de las corrientes de producto y la alimentación de calor necesaria.

(d) Utilice un simulador de proceso para realizar los mismos cálculos.

(e) Emplee un programa de resolución de ecuaciones para llevar a cabo los mismos cálculos.

10.10. Se le encarga simular un módulo de condensador parcial que convierta una corriente de alimentación de vapor (SF) que contenga una sola especie condensable a temperatura TF(K) en corrientes de producto líquido y en vapor (SL, SV) en equilibrio a la temperatura T(K). El proceso se lleva a cabo a presión constante P(atm). Las composiciones de las corrientes de producto líquido y en vapor se relacionan mediante la ley de Raoult (ecuación 6.4-1), y las presiones de vapor de los componentes se correlacionan con la temperatura por la ecuación de Antoine, tabla B.4.

Las variables del sistema son las siguientes:

NF, NL, NV	mol/s de alimentación, producto líquido y producto en vapor.
XF XV	Fracciones molares de la sustancia condensable en la alimentación y el producto en vapor.
TF, T, P	Temperatura de la alimentación (K), temperatura del condensador (K), y presión del condensador (atm), respectivamente.
PV	Presión de vapor (mm Hg) de la sustancia condensable a la temperatura T.
A, B, C	Constantes de la ecuación de Antoine para la sustancia condensable.

CPL	Capacidad calorífica en fase líquida [kJ(mol·K)] de la sustancia condensable. Suponer independencia de la temperatura.
HV	Calor de vaporización (kJ/mol) de la sustancia condensable. Asumir independencia de la temperatura.
CPV, CPG	Capacidades caloríficas [kJ/(mol·K)] del vapor condensable y el gas no condensable. Suponer independencia de la temperatura.
Q	Alimentación necesaria de calor (kW) del condensador. (Q será negativo.)

(a) Demuestre que el sistema tiene cinco grados de libertad, contando como variables del sistema tres velocidades de flujo de las corrientes, dos fracciones molares, una presión de vapor, TF, T, P y Q.

(b) Las variables de entrada al módulo serán las velocidades de flujo molar de los constituyentes condensables y no condensables de la corriente de alimentación [SF(1) y SF(2)], la temperatura de alimentación [SF(3) = TF], la presión de operación del condensador (P), y la fracción YC de las especies condensables en la alimentación que van a condensarse. (También deben proporcionarse las capacidades caloríficas y el calor de vaporización.) Las variables de salida son la velocidad de flujo molar de la corriente de producto líquido [SL(1)], las velocidades de flujo molar de los constituyentes de la corriente del producto en vapor [SV(1) y SV(2)], la temperatura de operación del condensador [SL(2) = SV(3) = T], y la velocidad requerida de transferencia de calor (Q). Esboce los cálculos necesarios.

(c) Escriba una hoja de cálculo para llevar a cabo las estimaciones del inciso (b) para una corriente de alimentación que fluye a 1.00 mol/s y contiene alcohol metílico en aire a 60°C y 1 atm con 85% de saturación relativa, de la cual se retirará 90% del metanol por condensación parcial a presión constante. Las capacidades caloríficas en kJ/(mol·K) de metanol líquido y en vapor y aire pueden considerarse como 0.078, 0.050 y 0.030, respectivamente. Después de generar la solución y registrar los valores de las variables de salida, utilice la hoja de cálculo para hacer una gráfica de la temperatura del condensador (T) contra la fracción de la eliminación del metanol (YC), y explique en forma breve por qué tiene esa forma la gráfica.

(d) Use un programa para resolver ecuaciones y haga los cálculos planeados en el inciso (c).

(e) Escriba un subprograma de computadora CNDNS para implementar el procedimiento del inciso (b) para el caso de prueba del inciso (c). Los argumentos de la subrutina deben ser SF, SV, SL, P, YC y Q. Las variables de entrada son YC, P y los atributos de SF, y las variables de salida son Q y los atributos de SV y SL. Los valores de los parámetros de propiedades físicas, A, B, C, CPL, CPV, CPG y HV deben transmitirse al subprograma, como argumentos adicionales o a través de los enunciados COMMON o GLOBAL. Después, escriba y corra un programa que pueda llamarse y defina los atributos de SF y otros parámetros de entrada y propiedades físicas, que llame al subprograma e imprima los valores de las variables de entrada y salida para el caso de prueba del inciso (c).

10.11. Simule un reactor de fase única donde se lleva a cabo una reacción. La reacción es de la forma general

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \ldots + \nu_m A_m = 0$$

En esta ecuación A_i es el i-ésimo reactivo o producto y ν_i es el coeficiente estequiométrico de esta especie (negativo para los reactivos y positivo para los productos). También es conveniente definir ν_i para cada especie inerte en la alimentación del reactor, asignándole un valor de 0. Las entradas al módulo son la velocidad de flujo de la corriente de alimentación, la composición y la temperatura, la fracción de conversión de uno de los reactivos y la temperatura de la corriente de producto. El módulo debe calcular las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto y la transferencia necesaria de calor al reactor.

Las ecuaciones del módulo deben escribirse en términos de las siguientes variables:

N	El número total de las especies reactivas e inertes presentes en las corrientes de alimentación y de producto.
SF(I), I = 1,..., N+1	Velocidades de flujo molar de los componentes de la corriente de alimentación (mol/s) y temperatura de la corriente de alimentación (K).
SP(I), I = 1,..., N+1	Velocidades de flujo molar de los componentes de la corriente de producto (mol/s) y la temperatura de la corriente de producto (K).
NU(I), I = 1,..., N	Coeficientes estequiométricos de todas las especies (− para reactivos, + para productos, 0 para inertes).
X	Fracción de conversión de uno de los reactivos.
IX	Número del reactivo para el cual se especifica la fracción de conversión.
CP(I), I = 1,..., N	Capacidades caloríficas de todas las especies, kJ/(mol·K) (suponer que son constantes).

HF(I), I = 1, . . . , N — Los calores estándar de formación de todas las especies, kJ/mol.

Q — La entrada de calor al reactor, kW. (Si Q es negativo, debe transferirse calor al reactor.)

(a) Escriba las ecuaciones que emplearía para calcular Q y los primeros N componentes de SP a partir de los valores especificados de todas las demás variables definidas antes.

(b) Elabore una hoja de cálculo para hacer los cálculos del inciso (a) para un reactor donde el propano que fluye a velocidad de 270 metros cúbicos estándar por hora se quema con 20% de aire en exceso. La corriente combinada entra al reactor a 423 K y el gas de combustión sale a 1050 K. Noventa por ciento del propano alimentado se convierte y el gas de combustión no contiene CO. Considere que la capacidad calorífica de cada especie es su valor a 700 K, calculada a partir de la tabla B.2 [de modo que, por ejemplo CP(1) = 0.1431 KJ/(mol·K), donde (1) se refiere al propano]. Tras realizar los cálculos y registrar los valores de las variables de salida, utilice la hoja de cálculo para generar una gráfica de Q contra la temperatura del gas de combustión y explique brevemente por qué tiene esa apariencia la gráfica.

(c) Emplee un programa para resolver ecuaciones y haga los cálculos descritos en el inciso (b).

(d) Escriba un subprograma de computadora REACTS para implementar el procedimiento del inciso (a). Los argumentos del subprograma deben ser SF, SP, NU, N, X, IX y Q. Los arreglos para CP y HF deben transmitirse como argumentos adicionales o a través de los enunciados COMMON o GLOBAL. Escriba y corra un programa que se pueda llamar y defina las variables de entrada, llame al subprograma e imprima las variables de salida necesarias para el caso de prueba del inciso (b). Numere las especies que participan en el proceso como sigue: 1—C_3H_8, 2—O_2, 3—N_2, 4—CO_2, 5—H_2O. Por ejemplo, NU(1) = −1, NU(2) = −5, SF(1) = 3.348, SF(3) = 75.54, SF(6) = 423 y SP(6) = 1050. (Verifique estos valores como parte de la solución del problema.)

10.12. Simulará un reactor adiabático de fase única en el cual se lleva a cabo una reacción en fase gaseosa que tiene la forma general

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \ldots + \nu_m A_m = 0$$

En esta ecuación A_i es el i-ésimo reactivo o producto y ν_i es el coeficiente estequiométrico de esta especie; ν_i es negativo para los reactivos y positivo para los productos. También es conveniente definir ν_i para cada especie inerte en la alimentación al reactor, asignándole un valor de 0. Las entradas al programa son los coeficientes estequiométricos, la velocidad de flujo de la corriente de alimentación, su composición y su temperatura, y la fracción de conversión de uno de los reactivos. El programa debe calcular las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de producto y la temperatura.

Las ecuaciones del programa deben escribirse en términos de las siguientes variables:

N — Número total de especies reactivas e inertes presentes en las corrientes de alimentación y de producto.

SF(I), 1 = I,..., N + 1 — Velocidades de flujo molar de los componentes de la corriente de alimentación (mol/s) y temperatura de la corriente de la alimentación (K).

SP(I), 1 = I,..., N+1 — Velocidades de flujo molar de los componentes de la corriente de producto (mol/s) y temperatura de la corriente de producto (K).

NU(I), 1 = I,..., N — Coeficientes estequiométricos de todas las especies (− para reactivos, + para productos, 0 para inertes).

X — Fracción de conversión de uno de los reactivos.

IX — Número de reactivo para el cual se especifica la fracción de conversión.

ACP(I), 1 = I,..., N
BCP(I), 1 = I,..., N
CCP(I), 1 = I,..., N
DCP(I), 1 = I,..., N — Coeficientes de la fórmula de capacidad calorífica C_p[kJ/(mol·°C)] = $a + bT + cT^2 + dT^3$.

DCP(I), 1 = I,..., N — Calores estándar de formación de todas las especies en estado gaseoso, kJ/mol.

(a) Escriba las ecuaciones que usaría para calcular los atributos de SP a partir de los valores especificados de todas las demás variables ennumeradas. La última ecuación que derive debe ser de cuarto orden para la temperatura del reactor:

$$(\Delta H =)\ \alpha T^4 + \beta T^3 + \gamma T^2 + \delta T + \varepsilon = 0$$

donde $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ y ε incluyen la mayoría de las variables del sistema.

(b) Escriba una hoja de cálculo para hacer las estimaciones del inciso (a) para un reactor donde se oxida monóxido de carbono con 25% de aire en exceso a 1 atm para formar dióxido de carbono. La corriente de alimentación combinada entra al reactor a 650°C a velocidad de 23.0 kmol/h, y se logra una conversión de 45% del CO. Utilice la herramienta *goalseek* para resolver la ecuación de balance de energía de cuarto orden. Después de realizar los cálculos y anotar los valores de las variables de salida, utilice la hoja de cálculo para generar una gráfica de temperatura del gas producido contra el porcentaje de conversión de CO, y explique brevemente por qué tiene esa forma la gráfica.

(c) Use un programa para resolver ecuaciones y haga los cálculos que se describen en el inciso (b).

(d) Elabore un subprograma de computadora REACTAD para implementar el procedimiento del inciso (a). Los argumentos del subprograma deben ser SF, SP, NU, N, X e IX. Los arreglos ACP, BCP, CCP, DCP y DHF deben transmitirse como argumentos adicionales, o a través de COMMON o GLOBAL. Todos los argumentos, excepto los atributos de SP, deben considerarse variables de entrada. Aplique la regla de Newton (Apéndice A.2) para resolver la ecuación de balance de energía de cuarto orden. Escriba y corra un programa que pueda llamarse y que defina las variables de entrada, llame al subprograma e imprima las variables de salida requeridas para el caso de prueba del inciso (b). Numere las especies participantes en el proceso como sigue: 1—CO, 2—O_2, 3—N_2, 4—CO_2. Por ejemplo, NU(1) = −1, NU(2) = −1/2, SF(1) = 1.607 y SF(3) = 3.777. (Verifique estos valores como parte de la solución del problema.)

10.13. Las dos reacciones siguientes ocurren en el proceso de producción del óxido de etileno:

$$2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

Una corriente que contiene cantidades equimolares de etileno y oxígeno se une a una corriente de recirculación que contiene etileno puro, y la corriente combinada se alimenta al reactor. La conversión en un paso de etileno en el reactor y el rendimiento de óxido de etileno en un paso basado en el consumo de etileno se definen como X_{sp} (mol de C_2H_4 que reaccionan/mol de C_2H_4 en la alimentación) y Y_{sp} (mol de C_2H_4O formados/mol de C_2H_4 que reaccionan). El efluente del reactor pasa por un proceso de separación de unidades múltiples que tiene tres corrientes de salida. La primera, que se vende, es óxido de etileno puro; la segunda, la cual se desecha, contiene todo el dióxido de carbono, oxígeno, agua y 5% del etileno sin reaccionar que sale del reactor, y la tercera, que es de recirculación, contiene el etileno restante sin reaccionar.

(a) Tomando como base de cálculo 100 mol/s de alimentación fresca, e igualando $X_{sp} = 0.20$ y $Y_{sp} = 0.90$, elabore una hoja de cálculo para simular este proceso, considerando dicho proceso de separación como unidad. Use la velocidad de flujo de la corriente de recirculación como variable de la corriente de desgarre: es decir, asuma una velocidad de flujo de la recirculación que entra al punto de mezcla de la recirculación con la alimentación fresca, resuelva las ecuaciones de balance del sistema para recalcular la velocidad de flujo de la recirculación en la salida del proceso de separación y encuentre el valor supuesto para el cual los valores asumidos y los recalculados sean los mismos. Determine la conversión total y el rendimiento:

X_0 (mol de C_2H_4 consumidos en el proceso/mol de C_2H_4 en la alimentación fresca)

Y_0 (mol de C_2H_4O producidos en el proceso/mol de C_2H_4 en la alimentación fresca)

y la velocidad de flujo molar de la corriente de recirculación.

(b) Utilice la hoja de cálculo para determinar el rango de los rendimientos en un paso que son físicamente posibles en la conversión de etileno en un paso y la alimentación fresca dadas. (Un valor es imposible cuando conduce a una velocidad de flujo negativa de alguna especie en cualquier punto del proceso.) Observe los valores de Y_0 y la velocidad de recirculación en los extremos de dicho rango. Después, repita el cálculo para una conversión de 30% del etileno en un paso. Incluya sus resultados en una tabla con la siguiente forma:

X_{sp}	Y_{sp}	Y_0	n_{rec}
0.2	(Y_{min})		
0.2	($Y_{máx}$)		
0.3	(Y_{min})		
0.3	($Y_{máx}$)		

Explique por qué la velocidad de flujo de una especie se hace negativa cuando Y cae por debajo de cierto valor.

(c) Resuma las ecuaciones que describen el comportamiento de este sistema y utilice un programa para resolver ecuaciones y encuentre los valores de las variables del inciso (a).

10.14. Debe escribir el código para un módulo de convergencia que pueda tratar con una a tres variables de corrientes de desgarre usando el algoritmo de Wegstein, como se describe en el Apéndice A.2. El objeto es determinar los valores de una, dos o tres de las variables x_1, x_2 y x_3 que satisfagan las relaciones:

$$x_1 = f_1(x_1, x_2, x_3)$$
$$x_2 = f_2(x_1, x_2, x_3)$$
$$x_3 = f_3(x_1, x_2, x_3)$$

donde f_1, f_2 y f_3 pueden ser funciones algebraicas simples, o representar el conjunto compuesto de los cálculos implicados en el procedimiento en torno a un ciclo de operaciones unitarias para poder recalcular las variables de las corrientes de desgarre. El cálculo consiste en suponer valores para las variables de las corrientes de desgarre [x_{ia}, $i = 1, \ldots, 3$]; calcular [$x_{ic} = f_i(x_{1a}, x_{2a}, x_{3a})$, $i = 1, \ldots, 3$]; determinar si x_{ia} y x_{ic} se encuentran dentro de una tolerancia especificada de una respecto a la otra para cada i; y si no lo están, utilizar el algoritmo de Wegstein para estimar los valores de x_{1a}, x_{2a} y x_{3a} que se usarán en la siguiente iteración.

El código del módulo debe escribirse en términos de las siguientes variables:

N	Número de variables de las corrientes de desgarre (1, 2 o 3).
XA(I), I = 1,..., N	Valores supuestos de x_i (supuestos inicialmente y calculados subsecuentemente por el algoritmo de Wegstein).
XC(I), I = 1,..., N	Valores recalculados de x_i obtenidos a partir de funciones de f_i (o procediendo en torno al ciclo).
KMAX	Número máximo de iteraciones permitido.
EPS	Tolerancia de convergencia relativa (vea la ecuación A.2-9). La diferencia entre XA(I) y XC(I) dividida entre el valor de XC(I) debe ser menor de EPS para declarar la convergencia.
IPR	Parámetro de impresión. El código debe escribirse de modo que si IPR = 1 los valores de x_i se impriman después de cada iteración, mientras que si IPR = 0 se suprima la impresión.

(a) Escriba el código para un subprograma modular llamado CONVG que tenga como argumentos XA, XC, N, KMAX, EPS e IPR. Los valores de N, KMAX, EPS, IPR y los elementos de XA son las variables de entrada, y los valores estimados finales de x_i se regresarán al arreglo XC. El código debe ejecutar el procedimiento trazado en la sección A.2g por separado para cada una de las N variables, hasta un máximo de KMAX iteraciones. Si se alcanza este límite y no se ha logrado la convergencia, debe imprimirse un mensaje de error y dar por terminado el programa.

En un simulador real de diagrama de flujo, el código se escribiría de modo que el módulo pueda insertarse como un bloque en el diagrama de flujo, y entonces las variables de las corrientes de desgarre XC(I) se recalcularían a partir de los valores supuestos de XA(I) procediendo en torno al ciclo. Sin embargo, para simplificar la codificación de este problema, pida al subprograma que llame a una subrutina generadora de función de la forma

```
CALL FUNCGEN(N, XA, XC)
```

Necesitará escribir una subrutina FUNCGEN para evaluar

$$\text{XC(1)} = f_1[\text{XA(1), XA(2), XA(3)}]$$

y lo mismo para XC(2) y XC(3).

(b) Aplique su código al problema del ejemplo A.2-2. Integre un límite superior de 20 iteraciones (KMAX = 20).

10.15. Utilice un programa comercial de simulación de diagrama de flujo, como HYSYS o ASPEN, para simular el proceso de manufactura del nitrato de amonio descrito en el ejemplo 10.3-3.

Capítulo 11

Balances de procesos transitorios

Se dice que un sistema está en condición *transitoria* (o de *estado no estacionario*) si el valor de alguna de sus variables cambia con el tiempo. Los sistemas de proceso intermitente y semicontinuos siempre son transitorios: si en un sistema intermitente nada cambia con el tiempo, entonces no está ocurriendo nada; y en un proceso semicontinuo (que tenga corriente de entrada pero no de salida, o viceversa) por lo menos la masa del contenido del sistema debe variar con el tiempo. Los sistemas continuos siempre son transitorios al arrancar o detenerse, y se vuelven transitorios en otros momentos debido a cambios planeados o inesperados en las condiciones de operación.[1]

Los procedimientos para derivar balances de sistemas transitorios son, en esencia, los desarrollados en los capítulos 4 (Balances de materia) y 7 (Balances de energía). La diferencia principal es que los balances transitorios tienen términos de acumulación diferentes de cero que son derivadas, de modo que en vez de ser ecuaciones algebraicas, los balances son ecuaciones diferenciales.

11.0 OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

Al terminar este capítulo, deberá ser capaz de:

- Derivar ecuaciones de balance de materia y suministrar las condiciones iniciales para procesos transitorios bien mezclados de una unidad, y derivar ecuaciones de balance de energía y proveer las condiciones iniciales para procesos no reactivos transitorios, bien mezclados y de una unidad.
- Predecir el comportamiento del sistema transitorio por inspección de las ecuaciones de balance. Por ejemplo, dada una ecuación de la forma $[dC_A/dt = 4 - 2C_A,\ C_A(0) = 0]$, dibujar la gráfica esperada de C_A contra t sin integrar la ecuación.
- Obtener soluciones analíticas para problemas que incluyan ecuaciones diferenciales de balance de primer orden, únicas y separables.
- Derivar ecuaciones de balance para sistemas que incluyan varias variables dependientes [por ejemplo, $y_1 = C_A(t)$, $y_2 = C_B(t)$, $y_3 = T(t)$] y expresar las ecuaciones en una forma adecuada para resolverlas empleando el *software* idóneo $[dy_i/dt = f_i(y_1, y_2,..., y_n, t),\ i = 1, 2,...,n]$.

[1]En realidad, el concepto de un estado estacionario verdadero es ficción, pues *siempre* hay fluctuaciones de las variables del proceso en los sistemas reales. Al suponer la operación en estado estacionario, se asume que estas fluctuaciones son lo bastante pequeñas como para despreciarse sin causar errores graves en los valores calculados.

11.1 LA ECUACIÓN GENERAL DE BALANCE... DE NUEVO

En la sección 4.2 se dio la ecuación general de balance (4.2-1) como

$$\text{acumulación} = \text{entrada} + \text{generación} - \text{salida} - \text{consumo}$$

Se discutieron dos formas de esta ecuación: balances diferenciales, que relacionan velocidades de cambio instantáneas en cierto momento, y balances integrales, que relacionan los cambios que ocurren durante un periodo finito. En esta sección examinaremos la naturaleza de la relación entre ambos tipos de balances; al hacerlo, demostraremos por qué se llaman diferenciales e integrales.

11.1a Balances diferenciales

Suponga que una especie A participa en un proceso. Sean $\dot{m}_{\text{entrada}}$(kg/s) y $\dot{m}_{\text{salida}}$(kg/s) las velocidades a las cuales A entra y sale del proceso cruzando sus fronteras, y sean $\dot{r}_{\text{gen}}$(kg/s) y $\dot{r}_{\text{cons}}$(kg/s) las velocidades de generación y consumo de A dentro del sistema por reacción química. Cualquiera o todas las variables, $\dot{m}_{\text{entrada}}$, $\dot{m}_{\text{salida}}$, $\dot{r}_{\text{gen}}$ y $\dot{r}_{\text{cons}}$, pueden variar con el tiempo.

Escribamos ahora un balance sobre A para un periodo, de t a $t + \Delta t$, suponiendo que Δt es lo bastante pequeño para considerar que las cantidades $\dot{m}_{\text{entrada}}$, $\dot{m}_{\text{salida}}$, $\dot{r}_{\text{gen}}$ y $\dot{r}_{\text{cons}}$ son constantes. (Como posteriormente haremos que Δt tienda a 0, esta suposición no es restrictiva.) Los términos del balance para A se calculan con facilidad.

$$\begin{aligned} \text{entrada (kg)} &= \dot{m}_{\text{entrada}}(\text{kg/s})\,\Delta t(\text{s}) \\ \text{salida} &= \dot{m}_{\text{salida}}\,\Delta t \\ \text{generación} &= \dot{r}_{\text{gen}}\,\Delta t \\ \text{consumo} &= \dot{r}_{\text{cons}}\,\Delta t \end{aligned}$$

También suponemos que la masa de A en el sistema cambia en una cantidad ΔM(kg) durante este pequeño intervalo de tiempo. Por definición, ΔM es la acumulación de A en el sistema. De la ecuación de balance (4.2-1),

$$\Delta M = (\dot{m}_{\text{entrada}} + \dot{r}_{\text{gen}} - \dot{m}_{\text{salida}} - \dot{r}_{\text{cons}})\,\Delta t \tag{11.1-1}$$

Si ahora dividimos entre Δt y luego dejamos que Δt tienda 0, la proporción $\Delta M/\Delta t$ se transforma en la derivada de M respecto a $t(dM/dt)$, y la ecuación de balance se convierte en

$$\boxed{\frac{dM}{dt} = \dot{m}_{\text{entrada}} + \dot{r}_{\text{gen}} - \dot{m}_{\text{salida}} - \dot{r}_{\text{cons}}} \tag{11.1-2}$$

Ésta es la ecuación general de balance diferencial: M es la cantidad del valor balanceado en el sistema y los cuatro términos del lado derecho son las velocidades que pueden variar con el tiempo.

Si se aplica la ecuación 11.1-2 a un sistema continuo en estado estacionario, la cantidad M debe ser una constante, por tanto su derivada de tiempo es igual a cero y la ecuación se reducirá a la conocida expresión introducida en el capítulo 4:

$$\text{entrada} + \text{generación} = \text{salida} + \text{consumo}$$

Sin embargo, mientras cualquier término varíe con el tiempo, la derivada del lado izquierdo de la ecuación 11.1-2 sigue siendo parte de la ecuación. En consecuencia, concluimos que *la ecuación de balance para un sistema en estado no estacionario en un instante dado del tiempo es una ecuación diferencial* (y de ahí el término balance diferencial).

La ecuación 11.1-2 es una ecuación diferencial común de primer orden. Antes de poder resolverla y obtener una expresión para $M(t)$, es necesario dar una **condición de frontera** —un valor específico de la variable dependiente (M) para cierto valor de la variable independiente (t)—. A menudo se especifica el

valor de M en el tiempo $t = 0$ (una "condición inicial"). La ecuación de balance completa sería la ecuación 11.1-2 seguida por

$$t = 0, M = \ldots$$

o sólo

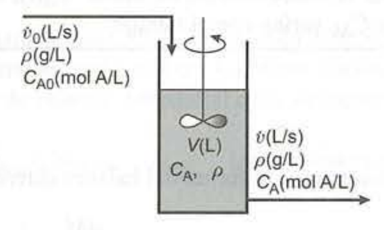
$$M(0) = \ldots$$

El análisis de un sistema transitorio no está completo a menos que toda ecuación diferencial que derive vaya acompañada de una condición de frontera similar a la que se acaba de describir.

EJEMPLO 11.1-1 ***Balances diferenciales de un reactor químico***

Un reactor continuo con agitación se emplea para producir el compuesto R en la reacción en fase líquida A → R. La alimentación entra al reactor a velocidad $\dot{v}_0$(L/s); la concentración del reactivo en la alimentación es C_{A0}(mol A/L). El volumen del contenido del tanque es V(L). La mezcla en el recipiente se puede considerar perfecta, de modo que la concentración de A en la corriente de producto es igual a la del tanque. En este proceso, la velocidad de consumo de A es igual a kC_A[mol/(s·L de volumen de reacción)]. Puede considerar que todos los fluidos (la alimentación, el contenido del tanque y el producto) tienen la misma densidad, ρ(g/L).

Escriba los balances diferenciales para la masa total y los moles de A, expresándolos en términos de las variables que se muestran en el siguiente diagrama:



SOLUCIÓN ***Base: cantidades dadas***

Balance total de masa (generación = 0, consumo = 0)

$$\text{acumulación} = \text{entradas} - \text{salidas}$$

$$\text{Masa en el reactor:} \quad M(\text{g}) = V(\text{L})\rho(\text{g/L})$$

$$\Downarrow$$

$$\text{acumulación (g/s)} = \frac{dM}{dt} = \frac{d(V\rho)}{dt} = \rho\frac{dV}{dt} \qquad \text{(porque } \rho \text{ es constante)}$$

$$\text{entradas (g/s)} = \dot{v}_0(\text{L/s})\,\rho(\text{g/L})$$

$$\text{salidas (g/s)} = \dot{v}(\text{L/s})\,\rho(\text{g/L})$$

$$\Downarrow$$

$$\rho\frac{dV}{dt} = \dot{v}_0\rho - \dot{v}\rho$$

$$\Downarrow \text{ cancelar } \rho$$

$$\boxed{\begin{array}{r} dV/dt = \dot{v}_0 - \dot{v} \\ t = 0, V = V_0 \end{array}}$$

donde V_0 es el volumen inicial del contenido del tanque.

Pregunta: Si $\dot{v}_0 = \dot{v}$, ¿qué le indica el balance de masa?

Balance de A

$$\text{acumulación} = \text{entradas} - \text{salidas} - \text{consumo}$$

$$\text{Moles de A en el reactor} = V(\text{L})C_\text{A}(\text{mol/L})$$

$$\Downarrow$$

$$\text{acumulación (mol A/s)} = \frac{d(VC_\text{A})}{dt}$$

$$\text{entradas (mol A/s)} = \dot{v}_0(\text{L/s})C_{\text{A}0}(\text{mol A/L})$$

$$\text{salidas (mol A/s)} = \dot{v}(\text{L/s})C_\text{A}(\text{mol A/L})$$

$$\text{consumo (mol A/s)} = kC_\text{A}[\text{mol A/(s·L)}]V(\text{L})$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\begin{array}{c}\dfrac{d(VC_\text{A})}{dt} = \dot{v}_0 C_{\text{A}0} - \dot{v}C_\text{A} - kC_\text{A}V \\ t = 0, \quad C_\text{A} = C_\text{A}(0)\end{array}}$$

donde $C_\text{A}(0)$ es la concentración de A en el contenido inicial del tanque. La manera de proceder para determinar la concentración de salida, $C_\text{A}(t)$, con esta ecuación depende de la forma en que las cantidades $\dot{v}_0$, $\dot{v}$ y $C_{\text{A}0}$ varían con el tiempo.

11.1b Balances integrales

Reconsideremos la forma del balance diferencial dada en la ecuación 11.1-3

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}_\text{entrada} + \dot{r}_\text{gen} - \dot{m}_\text{salida} - \dot{r}_\text{cons} \tag{11.1-3}$$

La ecuación puede reescribirse como:

$$dM = \dot{m}_\text{entrada}\, dt + \dot{r}_\text{gen}\, dt - \dot{m}_\text{salida}\, dt - \dot{r}_\text{cons}\, dt$$

e integrarse desde un tiempo inicial t_0 hasta uno posterior t_f, para obtener

$$\int_{t_0}^{t_\text{f}} dM = M(t_\text{f}) - M(t_0) = \int_{t_0}^{t_\text{f}} \dot{m}_\text{entrada}\, dt + \int_{t_0}^{t_\text{f}} \dot{r}_\text{gen}\, dt - \int_{t_0}^{t_\text{f}} \dot{m}_\text{salida}\, dt - \int_{t_0}^{t_\text{f}} \dot{r}_\text{cons}\, dt \tag{11.1-4}$$

Ésta es la ecuación integral de balance. El lado izquierdo es la acumulación de la cantidad balanceada en el sistema entre t_0 y t_f. El término ($\dot{m}_\text{entrada}\, dt$) es la porción de la cantidad balanceada que entra al sistema en el intervalo infinitesimal desde t hasta $t + dt$, de modo que la integral

$$\int_{t_0}^{t_\text{f}} \dot{m}_\text{entrada}\, dt$$

es la cantidad total incluida entre t_0 y t_f. Un razonamiento similar se puede aplicar a los otros términos, para llegar a la conclusión de que la ecuación 11.1-4 es sólo otra forma de la ecuación general de balance

$$\text{acumulación} = \text{entradas} + \text{generación} - \text{salidas} - \text{consumo} \tag{11.1-5}$$

sólo que ahora cada término representa una cantidad de la cantidad balanceada, en vez de una velocidad. Para un sistema cerrado (por lotes), si la cantidad balanceada es la masa (en oposición con la energía), $\dot{m}_\text{entrada} = \dot{m}_\text{salida} = 0$, y la ecuación puede escribirse como

$$M_\text{inicial} + \int_{t_0}^{t_\text{f}} \dot{r}_\text{generación}\, dt = M_\text{final} + \int_{t_0}^{t_\text{f}} \dot{r}_\text{consumo}\, dt$$

o bien,

$$\text{entrada inicial} + \text{generación} = \text{salida final} + \text{consumo}$$

Ésta es la forma de la ecuación integral de balance que se dio en el capítulo 4 para un sistema cerrado.

El procedimiento a seguir al escribir un balance para un sistema transitorio es derivar la ecuación de balance diferencial, integrarla entre los tiempos inicial y final, y despejar la cantidad desconocida en la ecuación resultante.

EJEMPLO 11.1-2 ***Balance de agua para el depósito de una ciudad***

El nivel de agua en un depósito municipal ha ido disminuyendo en forma constante durante la sequía y existe la preocupación de que ésta se prolongue otros 60 días. La compañía de aguas de la localidad estima que la velocidad de consumo de la ciudad se acerca a los 10^7 L/día. El Servicio de Conservación Estatal estima que la lluvia y el drenado de ríos hacia el depósito, aunados a la evaporación en éste, deben dar una velocidad de entrada neta de agua de $10^6\exp(-t/100)$L/día, donde t es el tiempo en días desde el inicio de la sequía, momento en el cual el depósito contenía cerca de 10^9 litros de agua.

1. Escriba el balance diferencial para el agua del depósito.
2. Integre el balance para calcular el volumen de agua del depósito al finalizar los 60 días de sequía continua.

SOLUCIÓN

1. Escribiremos un balance para la masa M(kg) de agua en el depósito, pero expresaremos la ecuación en términos de volúmenes para utilizar los datos dados, mediante la relación $M(\text{kg}) = \rho(\text{kg/L})V(\text{L})$. La ecuación de balance diferencial es la siguiente:

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}_{\text{entrada}} + \dot{r}_{\text{gen}} - \dot{m}_{\text{salida}} - \dot{r}_{\text{cons}} \quad \text{(cada término en kg/día)}$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho V) = \rho(\text{kg/L})\frac{dV}{dt}(\text{L/día}) \qquad \text{(porque } \rho \text{ es constante)}$$

$$\dot{m}_{\text{entrada}} = \rho(\text{kg/L})[10^6 e^{-t/100}(\text{L/día})]$$

$$\dot{m}_{\text{salida}} = \rho(\text{kg/L})(10^7\ \text{L/día})$$

$$\dot{r}_{\text{gen}} = \dot{r}_{\text{cons}} = 0 \qquad \text{(no se produce ni se consume agua en el depósito)}$$

Se cancela ρ

$$\boxed{\begin{array}{c}\dfrac{dV(t)}{dt} = 10^6\exp(-t/100) - 10^7 \\ t = 0, \quad V = 10^9\ \text{L}\end{array}}$$

2. Ahora separamos las variables y se integra la ecuación de balance diferencial de $t = 0$ a $t = 60$ días.

$$\int_{V(0)}^{V(60)} dV = \int_0^{60\ \text{d}} [10^6\exp(-t/100) - 10^7]\,dt$$

$$V(60\ \text{días}) - V(0) = \int_0^{60\ \text{d}} 10^6 e^{-t/100}\,dt - \int_0^{60\ \text{d}} 10^7\,dt$$

$$V(0) = 10^9\ \text{litros}$$

$$V(60\ \text{días}) = 10^9 - 10^6(10^2)e^{-t/100}\Big]_0^{60\ \text{d}} - 10^7 t\Big]_0^{60\ \text{d}}$$

$$= \boxed{4.45 \times 10^8\ \text{L}} \ \textit{(verifíquelo)}$$

AUTOEVALUACIÓN Un líquido, A, se vacía a una velocidad de 10 kg/h en un tanque que contiene un segundo líquido, B. Ambas sustancias reaccionan y A se consume, pero a una velocidad menor que aquélla a la que se agrega. Se retira el líquido del recipiente de reacción a velocidad de 10 kg/h.

1. Diga cuáles términos de la ecuación general de balance

$$\text{acumulación} = \text{entradas} + \text{generación} - \text{salidas} - \text{consumo}$$

no es igual a cero en cada uno de los siguientes balances para el recipiente de reacción:
(a) Masa total. **(b)** Moles de A. **(c)** Moles de B.

2. Escriba un balance diferencial de masa para el sistema, donde $m(t)$ sea la masa total del contenido del sistema.

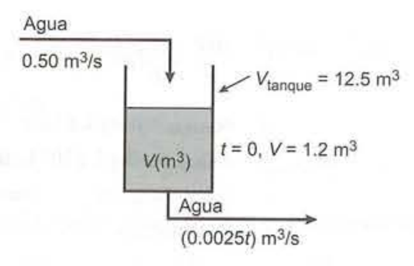
11.2 BALANCES DE MATERIA

11.2a Balances totales de masa

Un balance total de masa necesariamente tiene la forma [acumulación = entradas − salidas], pues la masa no se crea ni se consume.[2] El término de acumulación siempre es dM/dt, donde $M(t)$ es la masa del contenido del sistema. Una vez que se determina $M(t)$ resolviendo la ecuación de balance diferencial, quizá deba verificar que la solución matemática permanezca dentro de los límites de la realidad física —que no sea negativa, por ejemplo—, o que no exceda la capacidad total del sistema.

EJEMPLO 11.2-1 ***Balance de masa para un tanque de almacenamiento de agua***

Un tanque de 12.5 m^3 se llena con agua a razón de 0.050 m^3/s. En el momento en que el tanque contiene 1.20 m^3 de agua, se desarrolla una fuga por la parte inferior, la cual empeora con el tiempo. La velocidad de la fuga puede aproximarse como $0.0025t$ (m^3/s), donde t(s) es el tiempo desde el momento en que se inicia la fuga.



1. Escriba un balance de masa para el tanque y úselo para obtener una expresión para dV/dt, donde V es el volumen de agua en el tanque en cualquier momento. Proporcione una condición inicial para la ecuación diferencial.
2. Resuelva la ecuación de balance para obtener una expresión para $V(t)$ y dibuje una gráfica de V contra t.

SOLUCIÓN

1. La masa total del contenido del tanque es $M(\text{kg}) = \rho(\text{kg/m}^3)V(\text{m}^3)$, donde $\rho = 0.00100$ kg/m^3 es la densidad del agua líquida. Entonces

$$\text{acumulación (kg/s)} = \frac{d(\rho V)}{dt} = \rho\frac{dV}{dt}$$

(El segundo paso se deduce del hecho de que la densidad del agua líquida en el tanque es independiente del tiempo y, por tanto, se puede sacar de la derivada.)

$$\text{entradas (kg/s)} = \rho(\text{kg/m}^3)(0.05\ \text{m}^3/\text{s}) = 0.05\rho$$
$$\text{salidas (kg/s)} = \rho(\text{kg/m}^3)[0.0025t\ (\text{m}^3/\text{s})] = 0.0025\rho t$$

[2]Excluimos a las reacciones nucleares de esta consideración.

Sustituyendo estos términos en la ecuación de balance del agua (acumulación = entradas − salidas) y cancelando ρ se obtiene la ecuación diferencial

$$\boxed{\begin{gathered}\frac{dV}{dt} = 0.050 \text{ m}^3/\text{s} - 0.0025t \\ t = 0, \quad V = 1.2 \text{ m}^3\end{gathered}}$$

Verifique que cada término en la ecuación (incluyendo dV/dt) tenga unidades de m^3/s.

2. Para resolver la ecuación, se separan las variables (traslade dt al lado derecho) y se integra partiendo de la condición inicial ($t = 0$, $V = 1.2 \text{ m}^3$) hasta cualquier tiempo arbitrario, t, y el volumen correspondiente, V.

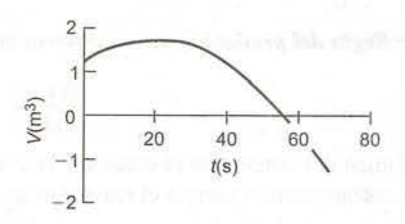
$$dV(\text{m}^3) = (0.050 - 0.0025t)\, dt \implies \int_{1.2 \text{ m}^3}^{V} dV = \int_0^t (0.050 - 0.0025t)\, dt$$

$$\implies V\Big]_{1.2 \text{ m}^3}^{V} = \left(0.050t - 0.0025\frac{t^2}{2}\right)\Bigg]_0^t$$

$$\implies V(\text{m}^3) = 1.2 + 0.050t - 0.00125t^2$$

Verificación 1: cuando $t = 0$, $V = 1.2 \text{ m}^3$ (confirmando la condición inicial dada).
Verificación 2: $dV/dt = 0.050 - 0.0025t$ [al diferenciar $V(t)$ se obtiene la ecuación original para dV/dt].

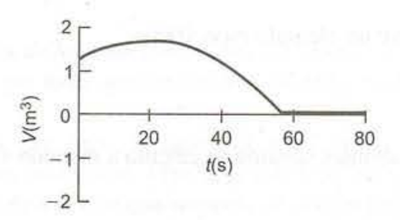
La siguiente es una gráfica de la expresión derivada para $V(t)$:



Al principio, el llenado ocasiona que el volumen del contenido del tanque aumente, pero a medida que crece la fuga, el tanque comienza a drenarse. El volumen máximo es 1.7 m^3, muy por debajo de la capacidad del tanque de 12.5 m^3. Cerca de $t = 57$ s el contenido se drena por completo. La fórmula matemática para V predice volúmenes negativos después de este tiempo, pero desde el punto de vista físico el volumen debe ser igual a cero (el líquido se descarga tan pronto como se introduce al tanque). En consecuencia, la solución real de la ecuación de balance es

$$\boxed{\begin{aligned} V(\text{m}^3) &= 1.2 + 0.050t - 0.00125t^2 \qquad && 0 \le t \le 57 \text{ s} \\ &= 0 && t > 57 \text{ s}\end{aligned}}$$

La gráfica anterior se modificaría en el rango de $t > 57$ s a una línea que coincidiría con el eje t.



11.2b Un breve repaso de cálculo

Como verá, los balances para sistemas transitorios a menudo conducen a ecuaciones diferenciales con la siguiente apariencia:

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = 1.50 \text{ mol/s} - (\text{s}^{-1})0.200VC_A \tag{11.2-1}$$

$$C_A(0) = 2.00 \text{ mol/L}$$

En esta ecuación, 1.50 mol/s sería la suma de los términos de entrada y generación en el balance de la especie A y $0.200C_A$ sería la suma de los términos de salida y consumo. El objetivo sería resolver el balance diferencial para determinar la concentración C_A(mol/L) como función del tiempo t(s), ya sea como función analítica o en forma de tabla o gráfica.

Esta sección repasa reglas y procedimientos de cálculo para resolver ecuaciones diferenciales, como la ecuación 11.2-1. En lo siguiente, x es una variable independiente, $y(x)$ una variable dependiente, y a una constante.

Regla 1: Derivada de una constante multiplicada por una función

$$\frac{d(ay)}{dx} = a\frac{d_x}{d_y} \tag{11.2-2}$$

Si el volumen del sistema de la ecuación 11.2-1 es constante, la ecuación se transforma en

$$V\frac{dC_A}{dt} = 1.50 \text{ mol/s} - 0.200VC_A$$

En breve repasaremos la forma de resolver esta ecuación.

Regla 2: Regla del producto para la diferenciación

$$\frac{d(y_1y_2)}{dx} = y_1\frac{dy_2}{dx} + y_2\frac{dy_1}{dx} \tag{11.2-3}$$

Si el volumen del sistema en la ecuación 11.2-1 varía con el tiempo (p. ej., porque el tanque se esté llenando o descargando, o porque el reactor es un cilindro con pistón móvil), la regla del producto da

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = V\frac{dC_A}{dt} + C_A\frac{dV}{dt} = 1.50 \text{ mol/s} - 0.200C_A$$

o bien,

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{V}[1.50 \text{ mol/s} - 0.200C_A] - \frac{C_A}{V}\left(\frac{dV}{dt}\right)$$

Si V es constante, esta ecuación se reduce a la dada después de la regla 1 (convénzase). Para despejar $C_A(t)$, sería necesario obtener una expresión independiente para dV/dt y resolver ambas ecuaciones al mismo tiempo. En la sección 11.5 discutiremos problemas de este tipo.

Regla 3: Solución de ecuaciones diferenciales separables de primer orden

La forma general de una ecuación diferencial de primer orden es

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

Considere un ejemplo específico:

$$\frac{dy}{dx} = 3xy$$

Los estudiantes novatos de cálculo a menudo se sienten tentados a resolver esta ecuación como sigue:

$$y = \int (3xy)\, dx$$

lo cual es correcto pero inútil, porque es imposible evaluar esta integral sin sustituir primero $y(x)$, la función que desea determinar.

Una ecuación diferencial *separable* de primer orden es la que puede escribirse en la forma

$$\frac{dy}{dx} = f_1(x)f_2(y)$$

$$x = 0, \quad y = y(0)$$

El procedimiento para resolver una ecuación separable es colocar todos los términos que contienen a y (incluyendo dy) en un lado de la ecuación y todos los términos que contienen a x (incluyendo dx) en el otro lado, y después integrar cada lado sobre su variable respectiva desde el valor inicial [0 para x, $y(0)$ para y] hasta un valor arbitrario:

$$\frac{dy}{dx} = f_1(x)f_2(y) \xrightarrow{\text{separe}} \frac{dy}{f_2(y)} = f_1(x)dx \xrightarrow{\text{integre}} \int_{y(0)}^{y} \frac{dy}{f_2(y)} = \int_0^x f_1(x)dx \qquad \textbf{(11.2-4)}$$

$$x = 0, \quad y = y(0)$$

Cada integral incluye una función que sólo tiene la variable de integración (y a la izquierda, x a la derecha), de modo que es posible evaluar ambas integrales para obtener una expresión que relacione x y y.

Reconsidere la ecuación 11.2-1 de nuevo, igualando el volumen del sistema V a 1.00 litro.

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{dC_A}{dt} = 1.50 \text{ mol/s} - (0.200 \text{ L/s})C_A \\ t = 0, \quad C_A = 2.00 \text{ mol/L} \end{array} \right\}$$

$$\overset{\text{separe}}{\Longrightarrow} \frac{dC_A}{1.50 - 0.200C_A} = dt \overset{\text{integre}}{\Longrightarrow} \int_{(2.00)}^{C_A} \frac{dC_A}{1.50 - 0.200C_A} = \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{0.200}\ln(1.50 - 0.200C_A)\Big]_{2.00}^{C_A} = t \Rightarrow \ln\left(\frac{1.50 - 0.200C_A}{1.50 - 0.400}\right) = -0.200t$$

$$\Rightarrow \frac{1.50 - 0.200C_A}{1.10} = e^{-0.200t} \Rightarrow \boxed{C_A(\text{mol/L}) = \frac{1}{0.200}(1.50 - 1.10e^{-0.200t(\text{s})})}$$

Intente seguir cada paso de este procedimiento. Se usará para resolver casi todas las ecuaciones de balance en el resto del capítulo.

AUTOEVALUACIÓN Separe las variables de cada una de las siguientes ecuaciones para obtener integrales de la forma de la ecuación 11.2-4. Después proceda hasta donde pueda para obtener las expresiones para $y(t)$.

1. $(dy/dt) = 2 - t$, $y(0) = 1$.
2. $(dy/dt) = 2 - y$, $y(0) = 1$.
3. $(dy/dt) = (2 - t)(2 - y)$, $y(0) = 1$.

11.2c Balances de unidades de proceso únicas bien mezcladas

Éste es el procedimiento general para escribir y resolver una ecuación de balance de materia transitorio:

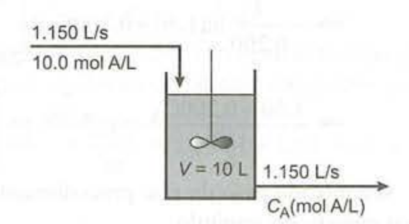
1. *Elimine los términos de la ecuación general de balance que sean iguales a cero* (entradas y salidas para sistemas por lotes, generación y consumo para el balance de masa total y de especies no reactivas).
2. *Escriba una expresión para la cantidad total de la especie balanceada en el sistema* [$V(\text{m}^3)\rho(\text{kg/m}^3)$ para masa total, $V(\text{m}^3)C_A(\text{mol A/m}^3)$ o $n_{\text{total}}(\text{mol})x_A(\text{mol A/mol})$ para la especie A]. *Diferencie la expresión con respecto al tiempo para obtener el término de acumulación en la ecuación de balance.*

3. *Sustituya las variables del sistema en los términos restantes* (entradas, generación, salidas, consumo) en la ecuación de balance. Asegúrese de que todos los términos tengan las mismas unidades (kg/s, lb-mol/h, etcétera).
4. *Si $y(t)$ es la variable dependiente que se va a determinar* (p. ej., la masa del contenido del sistema, la concentración de la especie A, la fracción molar de metano), *reescriba la ecuación para obtener una expresión explícita para dy/dt. Suministre alguna condición frontera* —el valor de la variable dependiente en un momento específico (por lo general $t = 0$)—. Esta condición puede expresarse como $[t = 0, y = y_0]$ o simplemente $[y(0) = y_0]$, donde y_0 es un número.
5. *Resuelva la ecuación, de manera analítica si es posible, de lo contrario en forma numérica*. En los procesos que se analizan en este capítulo, casi siempre podrá emplear la separación de las variables para obtener la solución de manera analítica.
6. *Verifique la solución*. Puede hacerlo usando cualquiera (y de preferencia todos) de los siguientes métodos:
   (a) Sustituya $t = 0$ y verifique que se obtenga la condición inicial conocida $[y(0) = y_0]$.
   (b) Encuentre el valor asintótico (del estado estacionario) para tiempo prolongado de la variable dependiente igualando dy/dt a 0 en la ecuación original de balance y resolviendo la ecuación algebraica resultante para y_{ss}, y luego verifique que si $t \to \infty$ en su solución, $y \to y_{ss}$. (Quizá la ecuación no tenga una solución para estado estacionario, en cuyo caso este método no funcionará.)
   (c) Diferencie la solución para obtener una expresión para dy/dt, sustituya para y y dy/dt en la ecuación diferencial original, y verifique que la ecuación se satisfaga.
7. *Emplee su solución para generar una gráfica o tabla de y contra t.*

Este procedimiento se ilustra en el ejemplo siguiente.

EJEMPLO 11.2-2 ***Comportamiento transitorio de un reactor con tanque agitado***

Una reacción en fase líquida con estequiometría A → B se lleva a cabo en un reactor continuo de tanque agitado, bien mezclado, de 10.0 litros. A continuación mostramos un esquema del proceso:



A → B, velocidad = $0.0050C_A$[moles A que reaccionan/ (L·s)]

Puede considerarse que la mezcla del reactor es perfecta, de modo que el contenido es uniforme y la concentración de A en la corriente de producto es igual a la que está dentro del tanque. Al principio, el tanque se llena con una solución que contiene 2.00 mol A/L y después se inician los flujos de entrada y de salida.

1. Escriba un balance para la especie A en el tanque y provea la condición inicial.
2. Calcule C_{AS}, la concentración en estado estacionario de A en el tanque (cuyo valor se aproxima como $t \to \infty$).
3. Dibuje la forma esperada de la gráfica de C_A contra t.
4. Despeje $C_A(t)$ en la ecuación de balance, verifique la solución y dibuje la gráfica real de C_A contra t.

SOLUCIÓN Compare lo siguiente con el procedimiento general dado antes de este ejemplo.

1. Los moles totales de A en el reactor en cualquier momento son iguales a (10.0 L)[C_A(mol/L)] = $10.0C_A$ (mol A). Por tanto,

Acumulación: $$\frac{d(10.0C_A)}{dt} = 10.0\frac{dC_A}{dt}\left(\frac{\text{mol A}}{\text{s}}\right)$$

Entradas: (0.150 L/s)(10.0 mol A/L) = 1.50 mol A/s

Salidas: $(0.150\ \text{L/s})[C_A(\text{mol A/L})] = 0.150C_A$ (mol A/s)
Generación: 0 mol A/s (A no es un producto de la reacción)
Consumo: $(10.0\ \text{L})[0.0050C_A(\text{mol A/(L}\cdot\text{s}))] = 0.050C_A$ (mol A/s)

Estos términos se sustituyen en la ecuación de balance de A (acumulación = entradas − salidas − consumo), la cual a su vez se divide entre 10.0 para obtener una expresión para dC_A/dt. El resultado junto con la condición inicial para la ecuación $[C_A(0) = 2.00\ \text{mol A/L}]$ es

$$\frac{dC_A}{dt} = 0.150\ \text{mol A/s} - (0.0200\ \text{L/s})C_A$$

$$t = 0, \quad C_A = 2.00\ \text{mol A/L}$$

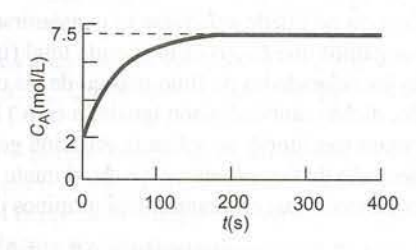
2. En el estado estacionario nada varía con el tiempo, de modo que la derivada de C_A (y de cualquier otra variable del sistema) con respecto al tiempo debe ser igual a cero. Al fijar $dC_A/dt = 0$ en la ecuación de balance e igualar $C_A = C_{AS}$ (estado estacionario) en la ecuación resultante se obtiene

$$0 = 0.150\ \text{mol/s} - 0.0200C_{AS} \implies \boxed{C_{AS} = 7.50\ \text{mol A/L}}$$

Si C_{AS} no tuviera un límite asintótico (de estado estacionario), la ecuación no tendría una solución finita.

3. Ahora podemos deducir bastante sobre la gráfica de C_A contra t, aunque aún no se haya resuelto la ecuación de balance diferencial. Conocemos un punto en $t = 0$ (la condición inicial) y el valor asintótico como $t \to \infty$ (la solución en estado estacionario), y también tenemos una expresión para la pendiente de la gráfica en cualquier momento (dC_A/dt), en función de la concentración (pendiente = $0.150 - 0.0200C_A$). Resumimos lo que podemos deducir:
   - La gráfica se origina en ($t = 0$, $C_A = 2.00$ mol/L).
   - En $t = 0$, la pendiente de la gráfica es $[0.150 - 0.0200](2.00\ \text{mol/s}) = 0.110$ mol/s. Como es positiva, C_A debe crecer a medida que aumenta t.
   - Como t crece junto con C_A, la pendiente de la curva ($0.150 - 0.0200C_A$) es cada vez menos positiva. Por tanto, la curva debe ser cóncava hacia abajo.
   - En tiempos prolongados, la gráfica se vuelve asintótica hasta $C_A = 7.50$ mol/L.

   Combinando todas estas observaciones se obtiene la siguiente gráfica:



4. Ahora podemos resolver el balance diferencial para determinar los valores de C_A para valores específicos de t, o viceversa. Reconsidere la ecuación

$$\frac{dC_A}{dt} = 0.150 - 0.0200C_A$$

$$t = 0, \quad C_A = 2.00$$

Separando las variables e integrando como en la ecuación 11.2-4 se obtiene

$$\frac{dC_A}{0.150 - 0.0200C_A} = dt \Rightarrow \int_{2.00}^{C_A} \frac{dC_A}{0.150 - 0.0200C_A} = \int_0^t dt = t$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{0.0200} \ln(0.150 - 0.0200C_A)\Big]_{2.00}^{C_A} = t \Rightarrow \ln\frac{0.150 - 0.0200C_A}{0.150 - 0.0200(2.00)} = -0.0200t$$

$$\Rightarrow \frac{0.150 - 0.0200C_A}{0.110} = e^{-0.0200t} \Rightarrow \boxed{C_A(\text{mol / L}) = 7.50 - 5.50e^{-0.0200t}}$$

(Verifique cada paso.)

Siempre que obtenga la solución de una ecuación diferencial, es necesario verificarla por todos los métodos posibles. En este caso, tenemos tres de ellos:

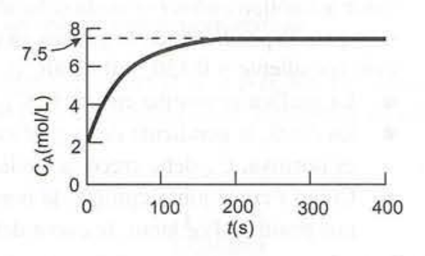
Verificación 1: sustituir $t = 0$ en la solución $\Rightarrow C_A(0) = 2.00$ mol/L (el valor inicial correcto).

Verificación 2: sustituir $t \rightarrow \infty$ en la solución para obtener $C_A(\infty) = 7.50$ mol/L (el valor de estado estacionario determinado antes).

Verificación 3: diferenciar la ecuación para obtener una expresión para dC_A/dt, y después sustituir tanto dC_A/dt como $C_A(t)$ en la ecuación original $[dC_A/dt = 1.50 - 0.200C_A]$ para demostrar que la solución cumple con la ecuación.

Verifique que la solución derivada satisfaga cada una de estas condiciones.

La gráfica de la solución concuerda con la forma de gráfica esbozada antes.



11.3 BALANCES DE ENERGÍA PARA PROCESOS NO REACTIVOS DE UNA SOLA FASE

El balance general de energía tiene la forma

$$\text{acumulación} = \text{entradas} - \text{salidas} \tag{11.3-1}$$

pues la energía no puede generarse ni consumirse.

Supongamos que $E_{sis}(t)$ es la energía total (interna + cinética + potencial) de un sistema, y $\dot{m}_{entrada}$ y $\dot{m}_{salida}$ son las velocidades de flujo másico de las corrientes de entrada y salida del sistema. (Si este último es cerrado, dichas cantidades son iguales a cero.) Procediendo como en el desarrollo de la ecuación de balance de masa transitorio, se aplica la ecuación general de balance de energía (11.3-1) al sistema en un intervalo pequeño de tiempo, de t a $t + \Delta t$, durante el cual las propiedades de las corrientes de entrada y de salida permanecen casi constantes. Los términos de la ecuación son los siguientes (vea la sección 7.4):

$$\text{acumulación} = \Delta E_{sis} = \Delta U_{sis} + \Delta E_{k,sis} + \Delta E_{p,sis}$$

$$\text{entradas} = \dot{m}_{entrada}\left(\hat{H}_{entrada} + \frac{u_{entrada}^2}{2} + gz_{entrada}\right)\Delta t + \dot{Q}\Delta t$$

$$\text{salidas} = \dot{m}_{salida}\left(\hat{H}_{salida} + \frac{u_{salida}^2}{2} + gz_{salida}\right)\Delta t + \dot{W}_s\Delta t$$

donde las cantidades entre paréntesis son las entalpias específicas y las energías cinética y potencial de las corrientes de entrada y de salida, y $\dot{Q}$ y $\dot{W}_s$ son las velocidades de transferencia de calor y el trabajo de flecha. (Vea la sección 7.4c.) Cualquiera o todas las variables $\dot{m}$, $\hat{H}$, u, z, $\dot{Q}$ y $\dot{W}_s$ pueden variar con el tiempo.

Si ahora sustituimos las expresiones dadas para acumulación, entradas y salidas en la ecuación 11.3-1, dividimos entre Δt y hacemos que Δt tienda a cero, obtenemos el balance general diferencial de energía:

$$\frac{dU_{sis}}{dt} + \frac{dE_{k,sis}}{dt} + \frac{dE_{p,sis}}{dt} = \dot{m}_{entrada}\left(\hat{H}_{salida} + \frac{u^2_{entrada}}{2} + gz_{entrada}\right)$$

$$-\dot{m}_{salida}\left(\hat{H}_{salida} + \frac{u^2_{salida}}{2} + gz_{salida}\right) + \dot{Q} - \dot{W}_s \qquad \textbf{(11.3-2)}$$

Si hay varias corrientes de entrada y salida, debe incluirse un término de la forma

$$\dot{m}\left(\hat{H} + \frac{u^2}{2} + gz_{entrada}\right)$$

en la ecuación 11.3-2 para cada corriente.

Es bastante difícil resolver la ecuación 11.3-2, a menos de que se hagan varias simplificaciones. Restringiremos nuestras consideraciones a los sistemas que satisfagan las siguientes condiciones:

1. El sistema tiene cuando más una corriente de entrada y una de salida, cada una con la misma velocidad de flujo másico:

$$\dot{m}_{entrada} = \dot{m}_{salida} = \dot{m} \qquad \textbf{(11.3-3)}$$

Una consecuencia de esta suposición es que la masa del contenido del sistema no cambia con el tiempo.

2. Los cambios de energía cinética y potencial en el sistema y entre las corrientes de entrada y salida son despreciables:

$$\frac{dE_{k,sis}}{dt} \approx \frac{dE_{p,sis}}{dt} \approx 0 \qquad \textbf{(11.3-4)}$$

$$\dot{m}\left(\frac{u^2_{entrada}}{2} - \frac{u^2_{salida}}{2}\right) \approx 0 \qquad \textbf{(11.3-5)}$$

$$\dot{m}(gz_{entrada} - gz_{salida}) \approx 0 \qquad \textbf{(11.3-6)}$$

En estas condiciones, la ecuación 11.3-2 se simplifica a

$$\frac{dU_{sis}}{dt} = \dot{m}(\hat{H}_{entrada} - \hat{H}_{salida}) + \dot{Q} - \dot{W}_s \qquad \textbf{(11.3-7)}$$

Si la ecuación se aplica a un sistema cerrado, $\dot{m} = 0$, y la velocidad de transferencia de energía como trabajo de flecha, $\dot{W}_s$, deben reemplazarse por la velocidad total de transferencia de energía como trabajo, $\dot{W}$.

La ecuación 11.3-7 parece simple, pero, en general, es todavía difícil de resolver. Si, por ejemplo, la composición o la temperatura del contenido del sistema varía con su posición dentro de éste, será difícil expresar la energía interna total U_{sis} en términos de cantidades medibles y se producirá un problema similar si se dan cambios de fase o reacciones químicas en el curso del proceso. Para ilustrar la solución de problemas de balance de energía sin internarnos mucho en las complejidades termodinámicas, impondremos las siguientes restricciones adicionales.

3. La temperatura y composición del contenido del sistema no varían con su posición dentro de éste (es decir, el sistema está mezclado a la perfección). En consecuencia, la corriente de salida y el contenido del sistema deben estar a la misma temperatura, o

$$T_{salida} = T_{sis} = T \qquad \textbf{(11.3-8)}$$

4. No hay cambios de fase ni reacciones químicas dentro del sistema; $\hat{U}$ y $\hat{H}$ son independientes de la presión, y las capacidades caloríficas medias C_v y C_p del contenido del sistema (y de las corrientes de entrada y salida) son independientes de la composición y la temperatura, y por consiguiente no cambian con el tiempo. Entonces, si T_r es una temperatura de referencia a la cual $\hat{H}$ se define como cero y M es la masa (o número de moles) del contenido del sistema,

$$U_{sis} = M\hat{U}_{sis} = M[\hat{U}(T_r) + C_v(T - T_r)]$$

$\Big\Downarrow$ M, $\hat{U}(T_r)$ y C_v son constantes

$$\frac{dU_{sis}}{dt} = MC_v\frac{dT}{dt} \quad \textbf{(11.3-9)}$$

$$\hat{H}_{entrada} = C_p(T_{entrada} - T_r) \quad \textbf{(11.3-10)}$$

$$\hat{H}_{salida} = C_p(T_{salida} - T_r)$$

$\Big\Downarrow$ Ecuación 11.3-8

$$\hat{H}_{salida} = C_p(T - T_r) \quad \textbf{(11.3-11)}$$

Por último, podemos sustituir las expresiones de las ecuaciones 11.3-3 a 11.3-11 en el balance general de energía (ecuación 11.3-2) y obtener, para un sistema abierto,

Sistema abierto:

$$\boxed{MC_v\frac{dT}{dt} = \dot{m}C_p(T_{entrada} - T) + \dot{Q} - \dot{W}_s} \quad \textbf{(11.3-12)}$$

(Verifique este resultado por sí mismo.) Para un sistema cerrado, la ecuación es

Sistema cerrado:

$$\boxed{MC_v\frac{dT}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}} \quad \textbf{(11.3-13)}$$

Para resumir, las condiciones en las cuales son válidas las ecuaciones 11.3-12 y 11.3-13 son: (a) cambios despreciables de energías cinética y potencial, (b) que no haya acumulación de masa en el sistema, (c) independencia de $\hat{U}$ y $\hat{H}$, (d) que no haya cambios de fase ni reacciones químicas, y (e) una temperatura espacialmente uniforme en el sistema. Cualquiera o todas las variables T, $T_{entrada}$, $\dot{Q}$ y $\dot{W}_s$ (o $\dot{W}$) pueden variar con el tiempo, pero la masa del sistema, M, la velocidad de paso de masa, $\dot{m}$, y las capacidades caloríficas, C_v y C_p, deben ser constantes.

El siguiente ejemplo ilustra cómo se deriva y resuelve un balance de energía para un sistema cerrado que cumpla con estas restricciones.

EJEMPLO 11.3-1 ***Arranque de un reactor intermitente***

Un reactor por lotes con buena agitación, envuelto en un manto de calentamiento eléctrico, se carga con una mezcla de reacción líquida. Los reactivos deben calentarse desde una temperatura inicial de 25°C a 250°C, para que la reacción pueda tener lugar a velocidad medible. Con los datos que se dan a continuación, determine el tiempo necesario para que se lleve a cabo este calentamiento.

Reactivos:	Masa = 1.50 kg $C_v = 0.900$ cal/(g · °C)
Reactor:	Masa = 3.00 kg $C_v = 0.120$ cal/(g · °C)
Velocidad de calentamiento:	$\dot{Q} = 500.0$ W

Reacción despreciable y sin cambios de fase durante el calentamiento.
Energía despreciable añadida al sistema por agitación.

SOLUCIÓN

Primero observamos que las condiciones para la validez de la ecuación de balance de energía simplificada para un sistema cerrado, ecuación 11.3-13, se cumplen en su totalidad (*verifíquelo*); más aún, dado que el sistema tiene volumen constante y la entrada de energía debida al agitador se considera despreciable, $\dot{W} \approx 0$. Entonces, la ecuación se transforma en

$$MC_v \frac{dT}{dt} = \dot{Q}$$
$$t = 0, \quad T_{\text{sis}} = 25°\text{C}$$

La tarea ahora es integrar esta ecuación desde el estado inicial del sistema ($t = 0$, $T = 25°\text{C}$) hasta su estado final ($t = t_f$, $T = 250°\text{C}$) y resolver la ecuación integrada para determinar el tiempo de calentamiento t_f. Reordenando la ecuación,

$$MC_v dT = \dot{Q}\, dt$$

$$\Big\Downarrow \text{Integrar}$$

$$\int_{25°\text{C}}^{250°\text{C}} MC_v dT = \int_0^{t_f} \dot{Q}\, dt$$

$$\Big\Downarrow \dot{Q},\ M \text{ y } C_v \text{ son constantes}$$

$$MC_v(250°\text{C} - 25°\text{C}) = \dot{Q} t_f$$

$$\Big\Downarrow$$

$$t_f = \frac{225 MC_v}{\dot{Q}}$$

La capacidad calorífica del sistema se obtiene de la ecuación 8.3-13 como sigue:

$$C_v = \frac{M_{\text{reactivos}}}{M}(C_v)_{\text{reactivos}} + \frac{M_{\text{reactor}}}{M}(C_v)_{\text{reactor}}$$

$$\Big\Downarrow$$

$$MC_v = (1500 \text{ g})\left(0.900 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot °\text{C}}\right) + (3000 \text{ g})\left(0.120 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot °\text{C}}\right)$$

$$= (1710 \text{ cal/°C})(4.184 \text{ J/cal})$$
$$= 7150 \text{ J/°C}$$

El resultado final es

$$t_f = \frac{225 MC_v}{\dot{Q}}$$

$$\Big\Downarrow \begin{array}{l} MC_v = 7150 \text{ J/°C} \\ \dot{Q} = 500 \text{ W} = 500 \text{ J/s} \end{array}$$

$$t_f = \frac{7150(\text{J}/°\text{C})}{500(\text{J}/\text{s})}(225°\text{C})$$

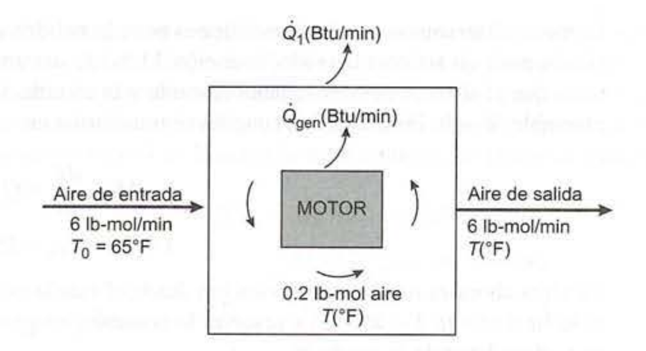
$$= 3220 \text{ s} \implies \boxed{53.7 \text{ min}}$$

Pregunta: ¿Qué restricción del balance de energía (ecuación 11.3-13) podría violarse si los reactivos no se agitaran?

El ejemplo final ilustra un balance transitorio de energía para un sistema continuo.

EJEMPLO 11.3-2 ***Comportamiento transitorio de un sistema para enfriamiento de aire***

Un motor con enfriamiento por aire genera calor a velocidad constante $\dot{Q}_{\text{gen}} = 8530$ Btu/min.



El aire en la armadura del motor se hace circular con suficiente rapidez para que su temperatura se considere uniforme e igual a la del aire de salida. La velocidad de paso del aire por la armadura del motor es de 6.00 lb-mol/min, entra a temperatura de 65°F y la armadura contiene un promedio de 0.200 lb-mol de aire. (Despreciaremos la variación de esta cantidad al cambiar la temperatura del gas.) La armadura pierde calor hacia sus alrededores a razón de

$$\dot{Q}_{\text{perdido}}(\text{Btu/min}) = [33.0\ \text{Btu/(°F·min)}](T - 65°\text{F})$$

Suponga que el motor arranca cuando la temperatura del aire interior es de 65°F.

1. Calcule la temperatura del aire en estado estacionario si el motor funciona de manera continua durante un tiempo indefinido, suponiendo que

$$C_v = 5.00\ \text{Btu/(lb-mol·°F)}$$

2. Derive una ecuación diferencial para la variación de la temperatura de salida con el tiempo desde el arranque y resuélvala.

SOLUCIÓN Sistema = el aire dentro de la armadura del motor.

1. La ecuación de balance de energía en estado estacionario puede obtenerse igualando dT/dt a cero en la ecuación 11.3-12.

$$0 = \dot{m}C_p(T_{\text{entrada}} - T) + \dot{Q} - \dot{W}_s$$

$T_{\text{entrada}} = 65°\text{F}$ (dado)

$T = T_s(°\text{F})$ (temperatura de salida en estado estacionario)

$\dot{W}_s = 0$ (sin partes móviles)

$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{gen}} - \dot{Q}_{\text{perdido}}$

$$\Downarrow$$

$$\dot{m}C_p(T_s - 65.0°\text{F}) = 8530\ \text{Btu/min} - 33.0(T_{ss} - 65.0\ °\text{F})$$

Suponiendo comportamiento ideal del gas

$$C_p = C_v + R = (5.00 + 1.99)\text{Btu/(lb-mol·°F)} \quad \text{(Ecuación 8.3-12)}$$

$$\dot{m}C_p = \frac{6.00\ \text{lb-mol}}{\text{min}} \bigg| \frac{6.99\ \text{Btu}}{\text{lb-mol·°F}} = 41.9\ \frac{\text{Btu}}{\text{min·°F}}$$

Por tanto, la ecuación de balance de energía se transforma en

$$41.9(T_s - 65.0°\text{F}) = 8530\ \text{Btu/min} - 33.0\ (T_s - 65.0°\text{F})$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{T_s = 179°\text{F}}$$

2. La ecuación de balance en estado no estacionario (11.3-12) es, para nuestro sistema,

$$MC_v \frac{dT}{dt} = \dot{m}C_p(65°\text{F} - T) + \dot{Q}_{\text{gen}} - \dot{Q}_{\text{perdida}}$$

$$\Bigg\Downarrow \quad \begin{aligned} &M = 0.2 \text{ lb-mol} \\ &C_v = 5.00 \text{ Btu/(lb-mol·°F)} \\ &\dot{m}C_p = 41.9 \text{ Btu/(min·°F) [de la parte 1]} \\ &\dot{Q}_{\text{gen}} = 8530 \text{ Btu/min} \\ &\dot{Q}_{\text{perdido}} = 33.0(T - 65)\text{(Btu/min)} \end{aligned}$$

$$\boxed{\begin{aligned} &\frac{dT}{dt} = -74.9T + 13{,}400°\text{C / min} \\ &t = 0, \quad T = 65°\text{F} \end{aligned}}$$

Puede comprobar este resultado al establecer $dT/dt = 0$ y resolviendo la ecuación resultante para determinar el valor de T en estado estacionario. El resultado es $(13{,}400/74.9)°\text{F} = 179°\text{F}$, de acuerdo con el resultado de la parte 1.

La solución de la ecuación se logra separando las variables e integrando:

$$\int_{65°\text{F}}^{T} \frac{dT}{13{,}400 - 74.9T} = \int_0^t dt$$

$$\Downarrow$$

$$-\frac{1}{74.9}\ln(13{,}400 - 74.9T)\Bigg]_{65°\text{F}}^{T} = t$$

$$\Downarrow$$

$$\ln(13{,}400 - 74.9T) = -74.9t + \ln(8530)$$

$$\Downarrow$$

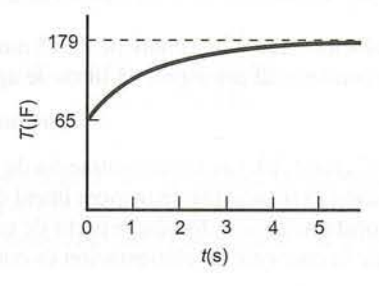
$$13{,}400 - 74.9T = 8530 \exp(-74.9t)$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{T(°\text{F}) = 179 - 114 \exp(-74.9t)}$$

Se puede verificar la solución sustituyendo $t = 0$ y verificando que T sea igual al valor inicial especificado, 65°F.

Al evaluar T con esta ecuación para diversos valores de $t(s)$, la gráfica tiene la siguiente apariencia:



La gráfica comienza en la condición inicial de 65°F y se aproxima de manera asintótica al valor de estado estacionario de 179°F. La temperatura tarda 3.8 segundos en alcanzar 178°F, un grado menos de su valor final.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿En qué condiciones es válida la forma simplificada del balance de energía (ecuación 11.3-12)?
2. Suponga que la capacidad calorífica C_v es una función de T, que varía con el tiempo. ¿Dónde se rompería la derivación de la ecuación 11.3-12?

11.4 BALANCES TRANSITORIOS SIMULTÁNEOS

En este libro hemos visto que cuando más de una especie participa en un proceso, o cuando se requieren balances de energía, deben derivarse y resolverse al mismo tiempo varias ecuaciones de balance. Para sistemas en estado estacionario las ecuaciones son algebraicas, pero cuando los sistemas son transitorios, es necesario resolver ecuaciones diferenciales simultáneas. Para los sistemas más simples, las soluciones analíticas pueden obtenerse a mano, pero es más común que se requieran soluciones numéricas. Es fácil obtener paquetes de *software* que resuelven los sistemas generales de ecuaciones diferenciales ordinarias —como Mathematica®, Maple®, Matlab®, TK-Solver®, Polymath® y EZ-Solve®— para la mayoría de las computadoras. Otros paquetes de *software* están diseñados de manera específica para simular procesos químicos transitorios. Algunos de estos simuladores de procesos dinámicos se corren junto con los simuladores de diagrama de flujo en estado estacionario mencionados en el capítulo 10 (p. ej., SPEEDUP®, que se corre con Aspen Plus, y un componente dinámico de HYSYS®) y por tanto tienen acceso a bases de datos de propiedades físicas y correlaciones termodinámicas.

Suponga que $y_1(t), y_2(t),..., y_n(t)$ son las variables dependientes en un sistema de proceso (como las velocidades de flujo de las especies, concentraciones, fracciones molares o temperaturas) y que en el tiempo $t = t_0$ (que por lo general es 0, pero no siempre) estas variables tienen los valores $y_{1i}, y_{2i},..., y_{ni}$. El objetivo es derivar un conjunto de n ecuaciones diferenciales que tengan la siguiente forma:

$$\frac{dy_1}{dt} = f_1(y_1, y_2, ..., y_n, t) \tag{11.4-1}$$

$$y_1(t_0) = y_{1i}$$

$$\frac{dy_2}{dt} = f_2(y_1, y_2, ..., y_n, t) \tag{11.4-2}$$

$$y_2(t_0) = y_{2i}$$

$$\vdots \qquad\qquad\qquad \vdots$$

$$\frac{dy_n}{dt} = f_n(y_1, y_2, ..., y_n, t) \tag{11.4-n}$$

$$y_n(t_0) = y_{ni}$$

Las funciones del lado derecho de estas ecuaciones se derivan de los términos de entrada, salida, generación y consumo en las ecuaciones de balance. Las soluciones de las ecuaciones pueden expresarse como una tabla de $y_1, y_2,..., y_n$ para valores crecientes de t o como gráficas de y_1 contra t, y_2 contra t,..., y_n contra t. El siguiente ejemplo ilustra lo anterior.

EJEMPLO 11.4-1 ***Balances transitorios en un reactor semicontinuo***

Una solución acuosa que contiene 0.015 mol/L de la especie A se alimenta a un tanque de almacenamiento que contiene, al principio, 75 litros de agua pura. El reactivo se descompone a la velocidad

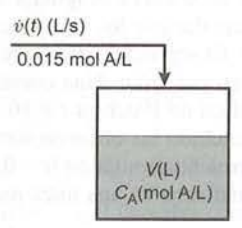
$$r[\text{mol A/(L·s)}] = 0.0375C_A$$

donde C_A(mol A/L) es la concentración de A en el tanque. La velocidad de alimentación volumétrica de la solución $\dot{v}(t)$ aumenta de manera lineal durante un periodo de 10 segundos desde 0 a 25 L/s y permanece constante a esa velocidad a partir de entonces, hasta que el tanque se llena al nivel deseado. La densidad de la corriente de alimentación es constante.

1. Escriba balances transitorios para la masa total del contenido y la masa de A en el tanque. Convierta estas expresiones en ecuaciones diferenciales para $V(t)$ (el volumen del contenido del tanque) y $C_A(t)$ (la concentración de A en el tanque) que tengan las formas de las ecuaciones 11.4-1 y 11-4-2, y especifique las condiciones iniciales.

2. Dibuje las gráficas que esperaría obtener para el volumen del contenido del tanque, V(L), y la concentración de A en el tanque, C_A(mol/L), contra el tiempo.
3. Describa cómo resolvería las ecuaciones con el fin de derivar una expresión para $C_A(t)$ en el periodo desde $t = 0$ hasta $t = 60$ s.

SOLUCIÓN El diagrama de flujo del proceso es el siguiente:



La concentración de A en el tanque cambia con el tiempo porque las moles de A en el tanque y el volumen del contenido del mismo varían.

1. ***Balance total de masa:*** acumulación = entradas (kg/s). La masa total del contenido del tanque (kg) en cualquier momento es ρ(kg/L)V(L) y la velocidad de flujo másico de la corriente de alimentación (kg/s) es ρ(kg/L) $\dot{v}$(L/S). En consecuencia, el balance de masa se transforma en $d(\rho V)/dt = \rho\dot{v}$, o, sacando ρ (que sabemos es constante) de la derivada y cancelándolo,

$$\boxed{\begin{array}{c}\dfrac{dV}{dt} = \dot{v} \\ V(0) = 75.0\text{ L}\end{array}} \tag{1}$$

Balance de A: acumulación (mol A/s) = entradas − consumo. El número de moles de A en el tanque en cualquier momento es igual a V(L)C_A(mol A/L). La ecuación de balance se transforma, entonces, en

$$\frac{d}{dt}(VC_A) = \dot{v}\left(\frac{\text{L}}{\text{s}}\right)\cdot 0.015\,\frac{\text{mol A}}{\text{L}} - (0.0375C_A)\left(\frac{\text{mol A}}{\text{L}\cdot\text{s}}\right)V(\text{L})$$

$\Downarrow$ regla del producto

$$V\frac{dC_A}{dt} + C_A\frac{dV}{dt} = 0.015\dot{v} - 0.0375VC_A$$

$\Downarrow$ Sustituyendo dV/dt de la ecuación 1, despejar dC_A/dt

$$\boxed{\begin{array}{c}\dfrac{dC_A}{dt} = \dfrac{\dot{v}}{V}(0.015\text{ mol A / L} - C_A) - 0.0375C_A \\ C_A(0) = 0\text{ mol A/L}\end{array}} \tag{2}$$

La condición inicial en la ecuación 2 se deduce de la afirmación de que el tanque contenía agua pura al principio. En las ecuaciones 1 y 2,

$$\dot{v}(t) = 2.5t \qquad 0 \le t \le 10\text{s} \tag{3a}$$
$$= 25\text{ L/s} \qquad t > 10\text{ s} \tag{3b}$$

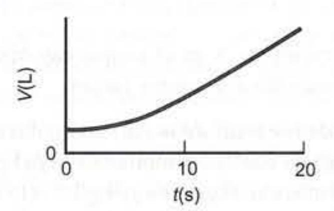
(Verifique la ecuación 3a.)

Las expresiones 1 y 2 son dos ecuaciones diferenciales con dos variables dependientes que tienen la forma de las ecuaciones 11.4-1 y 11.4-2, donde V y C_A corresponden a y_1 y y_2, respectivamente. Por consiguiente, estas ecuaciones pueden resolverse con cualquiera de los programas de computación mencionados al comenzar la sección.[3]

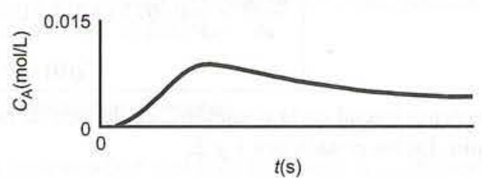
[3]En este problema en particular, sería más sencillo resolver la ecuación 1 de manera analítica y sustituir $V(t)$ en la ecuación 2. Los métodos que ilustramos funcionarían incluso si no se pudiera encontrar una solución analítica para la ecuación 1.

2. Para predecir la forma de la curva en una gráfica de V contra t, basta recordar que la pendiente de la curva es de dV/dt, la cual, a su vez, es igual a $\dot{v}(t)$ (por la ecuación 1). Intente seguir esta línea de razonamiento:

   - Un punto sobre la gráfica de V contra t es la condición inicial ($t = 0$, $V = 75$ L).
   - Durante los 10 primeros segundos, $dV/dt = 2.5t$ (por las ecuaciones 1 y 3a). Por tanto, la pendiente de la curva es igual a cero en $t = 0$ (de modo que la curva es horizontal en el eje V) y aumenta durante los 10 primeros segundos (de modo que la curva es cóncava hacia arriba).
   - En $t = 10$ segundos, dV/dt alcanza un valor de 25 L/s y a partir de entonces permanece constante en ese valor. Una curva con pendiente constante es una línea recta. En consecuencia, la gráfica de V contra $t \geq 10$ s debe ser una línea recta con una pendiente de 25 L/s.
   - Conjuntando las observaciones anteriores, concluimos que la gráfica de V contra t se inicia de forma horizontal en ($t = 0$, $V = 75$ L), se curva hacia arriba durante 10 segundos, y luego se transforma en una línea recta con pendiente de 25 L/s. Debe tener la siguiente apariencia:



   - La gráfica de C_A contra t debe comenzar en ($t = 0$, $C_A = 0$), ya que el tanque contiene agua pura al principio.
   - En $t = 0$, la expresión de la ecuación 2 para dC_A/dt es igual a cero, pues tanto t como C_A son cero en este punto. (*Verifíquelo.*) Por consiguiente, la gráfica de C_A contra t es horizontal en el eje C_A. Como se agrega A al tanque, su concentración debe aumentar y, por tanto, la curva debe hacerse cóncava hacia arriba.
   - Al transcurrir el tiempo, un volumen cada vez mayor del tanque es ocupado por el líquido donde A ha tenido un largo tiempo para reaccionar. Podríamos anticipar que en un tiempo *muy* prolongado, el tanque contendría un gran volumen con muy poca A en él, y que el A que se agregara se diluiría hasta una concentración que tendería a cero. Por concomitancia, C_A aumentaría cerca de $t = 0$, se elevaría hasta un máximo, comenzaría a disminuir, y tendería a cero en tiempos prolongados.
   - Más aún, la concentración en el tanque nunca puede ser mayor que aquella en la corriente de alimentación (0.015 mol/L) y, de hecho, siempre debe ser menor que esta cantidad ya que (a) la alimentación se diluye al inicio con agua en el tanque, y (b) parte de A de la alimentación reacciona una vez que está en el tanque. Por tanto, el valor máximo de C_A debe ser inferior a 0.015 mol A/L.
   - Todas estas observaciones se combinan para predecir una gráfica de la siguiente forma:



3. Es necesario resolver el sistema de ecuaciones en dos etapas: la primera de $t = 0$ a $t = 10$ s (cuando $\dot{v} = 2.5t$) y la segunda para $t > 10$ s, cuando $\dot{v} = 25$ L/s. El procedimiento es como sigue:

   - Sustituir $2.5t$ por $\dot{v}(t)$ en las ecuaciones 1 y 2.

$$\frac{dV}{dt} = 2.5t \qquad \textbf{(1a)}$$

$$V(0) = 75.0 \text{ L}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{2.5t}{V}(0.015 - C_A) - 0.0375C_A \qquad \textbf{(2a)}$$

$$C_A(0) = 0$$

Al despejar $V(t)$ y $C_A(t)$ de este par de ecuaciones (omitiremos los detalles del procedimiento de solución), se determina que $V(10\text{ s}) = 200$ L y $C_A(10\text{ s}) = 0.00831$ mol A/L.

- Sustituya $\dot{v}(t) = 25$ L/s en las ecuaciones 1 y 2 y también sustituya los valores de las variables dependientes en $t = 10$ s para las condiciones iniciales:

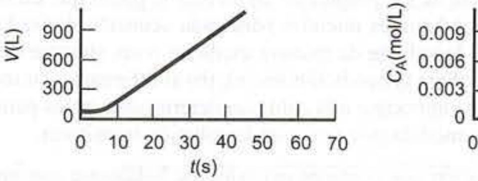
$$\frac{dV}{dt} = 25\text{L / s} \qquad \textbf{(1b)}$$

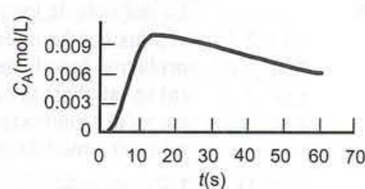
$$V(10) = 200 \text{ L}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{25}{V}(0.015 - C_A) - 0.0375C_A \qquad \textbf{(2b)}$$

$$C_A(10) = 0.0831 \text{ mol A/L}$$

Se pueden despejar $V(t)$ y $C_A(t)$ de estas ecuaciones para $t > 10$ s. Estas soluciones, junto con las anteriores para $t \leq 10$ s, aparecen en las siguientes gráficas:





11.5 RESUMEN

Todos los procesos intermitentes y semicontinuos son transitorios, igual que los procesos continuos al arrancar, detenerse o en transición de un estado de operación a otro. Los términos de acumulación en las ecuaciones de balance para sistemas transitorios no son cero (como lo son para los sistemas en estado estacionario) sino derivadas de variables del sistema con respecto al tiempo; en consecuencia, las ecuaciones de balance son diferenciales en lugar de algebraicas.

El procedimiento para escribir y resolver balances transitorios es como sigue:

- Escriba una expresión para la porción de la cantidad balanceada en el sistema (masa, moles de una especie dada, energía) e iguale el término de acumulación en la ecuación de balance con la derivada de dicha cantidad respecto al tiempo.
- Sustituya los términos de entradas, salidas, generación y consumo en la ecuación de balance y transforme la ecuación resultante en una con la forma siguiente:

$$\frac{dy}{dt} = f(y,t)$$

$$y(0) = y_0$$

donde $y(t)$ es la variable dependiente del sistema que se determinará (masa total o volumen del contenido del sistema, concentración o fracción molar de una especie, temperatura) y y_0 es el valor inicial especificado para y.

- Dibuje la gráfica anticipada para y contra t, utilizando la condición inicial para ubicar el punto de inicio y lo que sabe sobre la pendiente (que es igual a dy/dt) para predecir la forma de la curva.
- Si la ecuación de balance puede resolverse de manera analítica (es decir, por separación de variables e integración), hágalo; de lo contrario, soluciónela usando *software* para resolver ecuaciones diferenciales.
- Si el sistema incluye más de una variable dependiente (p. ej., una unidad semicontinua en la cual el volumen y la composición del contenido del sistema varían, o un reactor donde ocurren varias reac-

ciones simultáneas), escriba ecuaciones de balance para todas las variables dependientes y conviértalas a la forma

$$\frac{dy_1}{dt} = f_1(y_1, y_2, ..., y_n, t)$$

$$y_1(t_0) = y_{1i}$$

$$\vdots$$

$$\frac{dy_n}{dt} = f_n(y_1, y_2, ..., y_n, t)$$

$$y_n(t_0) = y_{ni}$$

El *software* para resolver ecuaciones diferenciales podrá usarse entonces para generar tablas y/o gráficas de las variables dependientes contra el tiempo.

PROBLEMAS

La mayoría de los problemas siguientes le piden que escriba uno o más balances transitorios, que provea las condiciones iniciales para cada ecuación derivada y que integre las ecuaciones. Ya sea que el problema lo solicite de manera explícita o no, siempre deberá comprobar su solución verificando que (a) se satisfaga la condición inicial, (b) al diferenciar su solución obtenga la ecuación original de balance, y (c) se aproxime a la solución determinada antes para el estado estacionario (si es que se determinó una) a medida que $t \to \infty$ en la solución transitoria.

11.1. Una solución que contiene peróxido de hidrógeno con una fracción másica x_{p0} (kg H_2O_2/kg) de solución) se agrega a un tanque de almacenamiento a velocidad constante $\dot{m}_0$(kg/h). Durante este proceso, el nivel de líquido llega a un punto de corrosión en la pared del tanque y se desarrolla una fuga. Conforme continúa el llenado, la velocidad de la fuga $\dot{m}_1$(kg/h) empeora. Más aún, una vez en el tanque, el peróxido comienza a descomponerse a una velocidad

$$r_d(\text{kg/h}) = kM_p$$

donde M_p(kg) es la masa de peróxido en el tanque. El contenido del tanque está bien mezclado, de modo que la concentración de peróxido es la misma en todas las posiciones. En el tiempo $t = 0$ el nivel de líquido alcanza la mancha de corrosión. Sean M_0 y M_{p0} la masa total de líquido y la masa de peróxido, respectivamente, en el tanque en ese momento, y sea $M(t)$ la masa total de líquido en el tanque en cualquier momento a partir de entonces.

(a) Demuestre que la velocidad de fuga del peróxido de hidrógeno en cualquier momento es $\dot{m}_1M_p/M$.

(b) Escriba balances diferenciales para el contenido total del tanque y para el peróxido en este último e indique las condiciones iniciales. Su solución sólo debe incluir las cantidades $\dot{m}_0$, $\dot{m}_1$, x_{p0}, k, M, M_0, M_p, M_{p0} y t.

11.2. Ciento cincuenta kmol de una solución acuosa de ácido fosfórico contienen 5.00 mol% de H_3PO_4. La solución se concentra agregándole ácido fosfórico puro a razón de 20.0 L/min.

(a) Escriba un balance molar diferencial para el ácido fosfórico y suministre una condición inicial. [Comience por definir n_p(kmol) como la cantidad total de ácido fosfórico en el tanque en cualquier momento.]

(b) Resuelva el balance y obtenga una expresión para $n_p(t)$. Con este resultado derive una expresión para $x_p(t)$, la fracción molar de ácido fosfórico en la solución.

(c) ¿Cuánto tardará en concentrar la solución hasta 15% de H_3PO_4?

11.3. Se agrega metanol a un tanque de almacenamiento a razón de 1200 kg/h y se retira de éste de manera simultánea a velocidad $\dot{m}_w(t)$ (kg/h), la cual aumenta en forma lineal con el tiempo. En $t = 0$ el tanque contiene 750 kg del líquido y $\dot{m}_w = 750$ kg/h. Cinco horas después $\dot{m}_w$ es igual a 1000 kg/h.

(a) Calcule una expresión para $\dot{m}_w(t)$, donde $t = 0$ represente el tiempo en el cual $\dot{m}_w = 750$ kg/h e incorpórela en un balance diferencial del metanol, donde M (kg) sea la masa de metanol en el tanque en cualquier momento.

(b) Integre la ecuación de balance para obtener una expresión de $M(t)$ y verifique la solución de dos maneras (vea el ejemplo 11.2-1). Por ahora, suponga que el tanque tiene una capacidad infinita.

(c) Calcule cuánto tiempo tardará la masa de metanol del tanque en alcanzar su valor máximo, también calcule dicho valor. Después calcule el tiempo que tomará vaciar el tanque.

(d) Ahora suponga que el volumen del tanque es 3.40 m^3. Dibuje una gráfica de M contra t, cubriendo el periodo desde $t = 0$ hasta una hora después de que se vació el tanque. Escriba expresiones para $M(t)$ en cada rango de tiempo donde la función cambie.

11.4. Un tanque de aire comprimido de 10.0 ft^3 se está llenando. Antes de iniciar el llenado, el tanque está abierto a la atmósfera. La lectura en un manómetro de Bourdon montado en dicho tanque aumenta en forma lineal, desde un valor inicial de 0.0 hasta 100 psi después de 15 segundos. La temperatura permanece constante a 72°F y la presión atmosférica es 1 atm.

(a) Calcule la velocidad $\dot{n}$(lb-mol/s) a la cual se agrega aire al tanque, suponiendo comportamiento ideal de gas. (*Sugerencia*: comience calculando el contenido del tanque en $t = 0$.)

(b) Sea $N(t)$ el número de lb-mol de aire en el tanque en cualquier momento. Escriba un balance diferencial para el aire del tanque en términos de N y provea una condición inicial.

(c) Integre el balance para obtener una expresión de $N(t)$. Verifique su solución de dos maneras.

(d) Estime el número de lb-mol de *oxígeno* en el tanque transcurridos 2 minutos.

11.5. Un tanque para almacenamiento de gas con techo flotante recibe una alimentación constante de 540 m^3/h de un gas natural. La velocidad a la que se saca gas del tanque, $\dot{v}_w$, varía en forma más o menos aleatoria durante el día y se registra a intervalos de 10 min. Un día, a las 8:00 a.m., el volumen de gas almacenado es 3.00×10^3 m^3. Los siguientes son los datos de velocidad de salida del gas para las siguientes 4 horas:

Hora que comienza a	$\dot{v}_w(m^3/min)$
8:00	11.4, 11.9, 12.1, 11.8, 11.5, 11.3
9:00	11.4, 11.1, 10.6, 10.8, 10.4, 10.2
10:00	10.2, 9.8, 9.4, 9.5, 9.3, 9.4
11:00	9.5, 9.3, 9.6, 9.6, 9.4, 9.9
12:00	9.8

La temperatura y la presión de los gases de entrada, almacenados y de salida, son iguales y casi constantes durante todo el periodo dado.

(a) Escriba un balance diferencial para los moles de gas del tanque, y demuestre que cuando se integra da la siguiente ecuación para el volumen del gas:

$$V(t) = 3.00 \times 10^3 + 9.00t - \int_0^t \dot{v}_w \, dt$$

donde t(min) es el tiempo transcurrido desde las 8:00 a.m.

(b) Calcule el volumen de gas almacenado al mediodía, aplicando la regla de Simpson (Apéndice A.3) para evaluar la integral.

(c) Aunque es importante correr una estimación del volumen del tanque, en la práctica quizá no se obtendría de la manera en que se indica. ¿Cómo podría obtenerse? ¿Qué podría inferir si el valor estimado en el inciso (b) fuera mayor que el obtenido por un método más preciso?

***(d)** Haga una hoja de cálculo o un programa de computadora para leer los datos de $\dot{v}_w(t)$ y para estimar e imprimir el volumen del gas en cada tiempo para el cual se registre $\dot{v}_w$ aplicando la regla trapezoidal (Apéndice A.3) para evaluar la integral sobre cada intervalo sucesivo de 10 min. ¿Cuál es el porcentaje de diferencia entre los volúmenes al mediodía estimados por la regla de Simpson y la regla trapezoidal? ¿Qué estimación sería más precisa?

11.6. Se agrega agua a distintas velocidades a un tanque con capacidad de 300 litros. Cuando se abre una válvula en la línea de descarga, el agua sale a una velocidad proporcional a la altura y, por tanto, al volumen V de agua en el tanque. El flujo de agua hacia el tanque se incrementa despacio, y el nivel se eleva en consecuencia hasta que, a una velocidad constante de entrada de 60.0 L/min, el nivel llega justo a la parte superior, pero no se derrama. Después, la velocidad de entrada se reduce de manera abrupta a 20.0 L/min.

(a) Escriba una ecuación que relacione la velocidad de descarga, $\dot{v}_{salida}$ (L/min) con el volumen de agua en el tanque, V(L), y úsela para calcular el volumen en estado estacionario cuando la velocidad de entrada es de 20 L/min.

(b) Escriba un balance diferencial para el agua del tanque durante el periodo que abarca desde el momento en que se disminuyó la velocidad de entrada ($t = 0$) hasta que se alcanza el estado estacionario ($t \to \infty$), expresándolo en la forma $dV/dt = \cdots$. Provea una condición inicial.

(c) Sin integrar la ecuación, utilícela para confirmar el valor en estado estacionario de V calculado en el inciso (a), y después para predecir la posible forma de la gráfica de V contra t. Explique su razonamiento.

---

*Problema de computadora.

(d) Separe las variables e integre la ecuación de balance para derivar una expresión de $V(t)$. Calcule el tiempo en minutos necesario para que el volumen disminuya hasta un valor dentro del 1% de su valor en estado estacionario.

11.7. El supervisor de producción de una pequeña compañía farmacéutica observó un incremento en la demanda de regurgitol de potasio (PRG) en un periodo de dos meses, y como el gerente de la planta ha insistido en las bajas ventas de este producto en las juntas semanales, el supervisor decide descontinuar su producción de inmediato. El día en que toma esta decisión, el inventario de PRG es 18,000 kg. Basándose en las órdenes recibidas, el gerente proyecta la siguiente demanda semanal en las próximas seis semanas:

Semana	1	2	3	4	5	6
Demanda $\dot{D}$(kg/semana)	2385	1890	1506	1196	950	755

(a) Haga una gráfica semilogarítmica de las cifras de demanda proyectadas y derive una ecuación para $\dot{D}$ en función de t(semanas) a partir de este momento.

(b) Escriba un balance diferencial para el inventario I (kg) de PRG, e intégrelo para determinar I en función de t.

(c) Si la demanda sigue la tendencia proyectada en las siguientes seis semanas, ¿cuánto PRG será necesario descartar al final?

11.8. Un sistema de ventilación con volumen de 1100 m^3 fue diseñado para un laboratorio grande. La velocidad de flujo volumétrico del aire de la ventilación es de 700 m^3/min a 22°C y 1 atm. (Estos dos últimos valores también pueden tomarse como la temperatura y la presión del aire ambiental.) Un reactor de laboratorio es capaz de emitir hasta 1.50 mol de dióxido de azufre a la habitación si se rompe el sello. La presencia de una fracción molar de SO_2 mayor de 1.0×10^{-6} (1 ppm) en el aire de la habitación constituye un riesgo para la salud.

(a) Suponga que el sello del reactor se rompe en el tiempo $t = 0$ y se emite la cantidad máxima de SO_2, la cual se distribuye de manera uniforme y casi instantánea en toda la habitación. Suponiendo que el flujo de aire sea suficiente para que la composición del aire ambiental sea uniforme en el espacio, escriba un balance diferencial de SO_2, donde N sea los moles totales de gas en la habitación (suponga que son constantes) y $x(t)$ la fracción molar de SO_2 en el aire del laboratorio. Convierta el balance en una ecuación para dx/dt y establezca una condición inicial. (Suponga que todo el SO_2 emitido está en la habitación a $t = 0$.)

(b) Prediga la forma de la gráfica de x contra t. Explique su razonamiento usando la ecuación del inciso (a).

(c) Separe las variables e integre el balance para obtener una expresión de $x(t)$. Verifique su solución.

(d) Transforme la expresión de $x(t)$ en una expresión para la concentración de SO_2 en la habitación, C_{SO_2} (mol SO_2/L). Calcule (i) la concentración de SO_2 en la habitación dos minutos después de la ruptura, y (ii) el tiempo necesario para que la concentración de SO_2 alcance un nivel "seguro".

(e) ¿Por qué es probable que todavía no fuera seguro entrar a la habitación después del tiempo calculado en el inciso (d)? (*Sugerencia*: quizá alguna de las suposiciones efectuadas en el problema no sea válida.)

11.9. Una fuga de gas hace que haya 1.00 mol% de monóxido de carbono en un laboratorio de 350 m^3.[4] La fuga fue descubierta y se selló, y el laboratorio se purgará con aire limpio hasta un punto en que el aire contenga menos de 35 ppm (en base molar), que es el nivel de exposición permisible (NEP) especificado por la OSHA (Administración de Seguridad y Salud Ocupacionales). Suponga que el aire limpio y el aire del laboratorio están a las mismas temperatura y presión, y que el aire del laboratorio se mezcla perfectamente durante el proceso de purga.

(a) Sea t_r (h) el tiempo requerido para la reducción especificada de la concentración de monóxido de carbono. Escriba un balance molar diferencial para el CO donde N sea los moles totales de gas en la habitación (suponga que son constantes), x la fracción molar de CO en el aire de esta última, y $\dot{v}_p$(m^3/h) la velocidad de flujo del aire de purga que entra a la habitación (y también la velocidad de flujo del aire del laboratorio que sale de la misma). Convierta el balance en una ecuación para dx/dt y provea una condición inicial.

(b) Integre el balance y derive una ecuación para t_r en términos de $\dot{v}_p$.

(c) Si la velocidad de flujo volumétrico es 700 m^3/h (lo cual representa un reemplazo de dos volúmenes de la habitación por hora), ¿cuánto tardará la purga? ¿Qué velocidad de flujo volumétrico sería necesaria para reducir a la mitad el tiempo de purga?

[4]D. A. Crowl, D. W. Hubbard, y R. M. Felder, *Problem Set: Stoichiometry*, AIChE/CCPS, Nueva York.

(d) Indique varias razones por las cuales no sería seguro reanudar el trabajo en el laboratorio transcurrido el tiempo de purga calculado. ¿Qué precauciones aconsejaría tomar en este punto?

11.10. Se disuelven 90 kg de nitrato de sodio en 110 kg de agua. Cuando la solución termina (en el tiempo $t = 0$), se alimenta agua pura al tanque a una velocidad constante $\dot{m}$(kg/min), y se retira solución del mismo a igual velocidad. Puede considerarse que el tanque está perfectamente mezclado.

(a) Escriba un balance total de masa para el tanque y úselo para comprobar que la masa total de líquido en el tanque permanece constante a su valor inicial.

(b) Escriba un balance para el nitrato de sodio, donde $x(t, \dot{m})$ sea igual a la fracción másica de $NaNO_3$ en el tanque y la corriente de salida. Convierta el balance en una ecuación para dx/dt y establezca una condición inicial.

(c) En una sola gráfica de x contra t, dibuje las formas de las gráficas que esperaría obtener para $\dot{m}$ = 50 kg/min, 100 kg/min y 200 kg/min. (No haga cálculos.) Explique su razonamiento empleando la ecuación del inciso (b).

(d) Separe las variables e integre el balance para obtener una expresión de $x(t, \dot{m})$. Compruebe su solución. Después, genere gráficas de x contra t para $\dot{m}$ = 50 kg/min, 100 kg/min y 200 kg/min y muéstrelas en un mismo diagrama. (Se recomienda utilizar una hoja de cálculo para hacer este paso.)

(e) Si $\dot{m}$ = 100 kg/min, ¿cuánto tomará expulsar 90% del nitrato de sodio que estaba al principio en el tanque? ¿Cuánto tardaría en expulsar 99%? ¿Y 99.9%?

11.11. Un *rastreador* se usa para caracterizar el grado de mezcla en un tanque con agitación continua. Se introduce agua que sale del mezclador a razón de $\dot{v}$(m^3/min). Se han formado incrustaciones en el interior de las paredes del tanque, de modo que se desconoce el volumen efectivo V (m^3) del mismo. En el tiempo $t = 0$, una masa m_0(kg) del rastreador se inyecta al tanque y se vigila la concentración C (kg/m^3) de éste en la corriente de salida.

(a) Escriba un balance diferencial para el rastreador en el tanque en términos de V, C y $\dot{v}$, suponiendo que el contenido del tanque se mezcla a la perfección y convierta el balance en una ecuación para dC/dt. Establezca una condición ideal, suponiendo que la inyección es lo bastante rápida para considerar que todo el rastreador está dentro del tanque en $t = 0$.

(b) Integre el balance para probar que

$$C(t) = (m_0/V)\exp(-\dot{v}t/V)$$

(c) Suponga que la velocidad de flujo a través del mezclador es $\dot{v}$ = 30.0 m^3/min y que se obtienen los siguientes datos:

Tiempo desde la inyección, t(min)	1	2	3	4
$C \times 10^3$ (kg/m^3)	0.223	0.050	0.011	0.0025

(Por ejemplo, a $t = 1$ min, $C = 0.223 \times 10^{-3}$ kg/m^3.) Verifique en forma gráfica que el tanque esté funcionando como mezclador perfecto —es decir, que la expresión del inciso (b) concuerde con los datos— y determine el volumen efectivo V(m^3) a partir de la pendiente de su gráfica.

11.12. Una cámara de oxígeno de 40.0ft^3 contiene al principio aire a 68°F y 14.7 psia. En el tiempo $t = 0$, se inyecta en dicha cámara una mezcla de aire enriquecido, con 35.0% v/v de O_2 y el balance de N_2 a 68°F y 1.3 psig a razón de 60.0 ft^3/min, y se retira gas de ella a 68°F y 14.7 psia a una velocidad de flujo molar igual a la del gas de alimentación.

(a) Calcule las lb-mol totales de gas ($O_2 + N_2$) en la cámara en cualquier momento.

(b) Sea $x(t)$ igual a la fracción molar de oxígeno en la corriente de salida. Escriba un balance molar diferencial para el oxígeno, suponiendo que el contenido de la cámara se mezcló a la perfección (de modo que la temperatura, la presión y la composición del contenido sean las mismas que las propiedades de la corriente de salida). Transforme el balance en una ecuación para dx/dt y provea una condición inicial.

(c) Integre la ecuación para obtener una expresión de $x(t)$. ¿Cuánto tardará la fracción molar de oxígeno de la cámara en alcanzar el valor de 0.27?

11.13. Un isótopo radiactivo se degrada a una velocidad proporcional a su concentración. Si la concentración del isótopo es C (mg/L), entonces su velocidad de degradación podría expresarse como sigue:

$$r_d[\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{s})] = kC$$

donde k es una constante.

(a) El volumen V(L) de una solución de radioisótopo cuya concentración es C_0 (mg/L), se coloca en un recipiente cerrado. Escriba un balance para el isótopo del recipiente e intégrelo para probar que la **vida media** $t_{1/2}$ del isótopo —por definición, el tiempo necesario para que la concentración del isótopo disminuya a la mitad de su valor inicial— es igual a (ln 2)/k.

(b) La vida media del ^{56}Mn es 2.6 h. Un lote de este isótopo utilizado en un experimento de radiomarcaje se recolectó en un tanque de retención. El oficial de seguridad de la radiación declara que la actividad (que es proporcional a la concentración del isótopo) debe degradarse al 1% de su valor actual para que se pueda desechar la solución. ¿Cuánto tardará esto?

11.14. Se dice que una reacción química con estequiometría A → productos sigue una ley de velocidad del *n-esimo orden* si A se consume a velocidad proporcional a la n-ésima potencia de su concentración en la mezcla de reacción. Si r_A es la velocidad de consumo de A por volumen de la unidad del reactor, entonces

$$r_A[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})] = kC_A^n$$

donde C_A(mol/L) es la concentración de reactivo, y la constante de proporcionalidad k es la *constante de velocidad* de la reacción. Las reacciones que siguen esta ley se denominan *reacciones de n-ésimo orden*. La constante de velocidad depende en gran medida de la temperatura, pero es independiente de la concentración de reactivo.

(a) Suponga que se lleva a cabo una reacción de primer orden ($n = 1$) en un reactor intermitente isotérmico de volumen constante V. Escriba el balance de materia para A e intégrelo para derivar la expresión

$$C_A = C_{A0}\exp(-kt)$$

donde C_{A0} es la concentración de A en el reactor en el $t = 0$.

(b) Se cree que la descomposición en fase gaseosa del cloruro de sulfurilo

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

sigue una ley de velocidad de primer orden. La reacción se realiza en un reactor intermitente isotérmico de volumen constante donde se mide la concentración de SO_2Cl_2 en diversos tiempos de reacción, con los siguientes resultados:

t (min)	4.0	21.3	39.5	63.4	120.0	175.6
C_A(mol/L)	0.0279	0.0262	0.0246	0.0226	0.0185	0.0152

Corrobore con una gráfica la ley de velocidad propuesta [es decir, demuestre que la expresión dada en el inciso (a) se ajusta a los datos de $C_A(t)$] y determine la constante de velocidad k, indicando su valor y sus unidades.

11.15. Cierta reacción de descomposición en fase gaseosa con estequiometría 2A → 2B + C sigue una ley de velocidad de segundo orden (vea el problema 11.14):

$$r_d[\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})] = kC_A^2$$

donde C_A es la concentración del reactivo en mol/m^3. La constante de velocidad k varía con la temperatura de la reacción según la **ley de Arrhenius**

$$k\,[\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})] = k_0\exp(-E/RT)$$

donde

k_0[m^3/(mol·s)] = *factor preexponencial*
E(J/mol) = *energía de activación* de la reacción
R = constante de los gases
T(K) = temperatura de la reacción

(a) Suponga que la reacción se efectúa en un reactor intermitente a volumen constante V(m^3) y temperatura constante T(K), comenzando con A puro a una concentración C_{A0}. Escriba el balance diferencial para A e intégrelo para obtener la expresión para $C_A(t)$ en términos de C_{A0} y k.

(b) Sea P_0(atm) la presión inicial del reactor. Pruebe que $t_{1/2}$, el tiempo necesario para alcanzar una conversión de 50% de A en el reactor, es igual a RT/kP_0, y derive una expresión para $P_{1/2}$, la presión del reactor en este punto, en términos de P_0. Suponga comportamiento ideal del gas.

(c) La descomposición del óxido nitroso (N_2O) en nitrógeno y oxígeno se lleva a cabo en un reactor intermitente de 5.00 litros a temperatura constante de 1015 K, comenzando con N_2O puro a diversas presiones iniciales. La presión del reactor $P(t)$ se vigila y se anotan los tiempos necesarios ($t_{1/2}$) para alcanzar 50% de conversión del N_2O.

P_0(atm)	0.135	0.286	0.416	0.683
$t_{1/2}$(s)	1060	500	344	209

Utilice estos resultados para verificar que la reacción de descomposición del N_2O es de segundo orden y determine el valor de k a $T = 1015$ K.

(d) El mismo experimento se realiza a diversas temperaturas, también con presión inicial de 1.00 atm, obteniendo los siguientes resultados:

T(K)	900	950	1000	1050
$t_{1/2}$(s)	5464	1004	219	55

Use un método gráfico para determinar los parámetros de la ley de Arrhenius (k_0 y E) para la reacción.

(e) Suponga que la reacción se efectúa en un reactor intermitente a $T = 980$ K, comenzando con una mezcla a 1.20 atm que contiene 70 mol% de N_2O y el balance de un gas químicamente inerte. ¿Cuánto (minutos) tomará lograr 90% de conversión del N_2O?

11.16. En una reacción catalizada por enzimas con estequiometría A → B, A se consume a una velocidad dada por una expresión de la forma de **Michaelis-Menten**:

$$r_A[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})] = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

donde C_A(mol/L) es la concentración de reactivo, y k_1 y k_2 dependen sólo de la temperatura.

(a) La reacción se lleva a cabo en un reactor intermitente isotérmico con mezcla de reacción de volumen constante V(litros), comenzando con A puro a la concentración C_{A0}. Escriba el balance para A e intégrelo para obtener una expresión del tiempo necesario para alcanzar una concentración específica C_A.

(b) Utilice la expresión del inciso (a) y diseñe un método gráfico para determinar k_1 y k_2 a partir de los datos de C_A contra t. Su gráfica debe incluir el ajuste de una línea recta y la determinación de ambos parámetros a partir de la pendiente y la intersección de la línea. (Hay varias soluciones posibles.) Luego aplique su método para determinar k_1 y k_2 para los siguientes datos tomados en un reactor de 2.00 litros, comenzando con A a una concentración C_{A0} y 5.00 mol/L.

t(s)	60.0	120.0	180.0	240.0	480.0
C_A(mol/L)	4.484	4.005	3.561	3.154	1.866

11.17. El fosgeno ($COCl_2$) se forma cuando el CO y el Cl_2 reaccionan en presencia de carbón activado:

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

A $T = 303.8$ K, la velocidad de formación del fosgeno en presencia de 1 gramo de carbón es

$$R_f(\text{mol}/\text{min}) = \frac{8.75 C_{CO} C_{Cl_2}}{(1 + 58.6 C_{Cl_2} + 34.3 C_{COCl_2})^2}$$

donde C es la concentración en mol/L.

(a) Suponga que la carga de un reactor intermitente de 3.00 litros es 1.00 g de carbón y un gas que contiene 60 mol% de CO y 40 mol% de Cl_2, y que las condiciones iniciales del reactor son 303.8 K y 1 atm. Calcule las concentraciones iniciales (mol/L) de ambos reactivos, despreciando el volumen que ocupa el carbón. Después, tomando $C_P(t)$ como la concentración del fosgeno en un tiempo arbitrario t, derive relaciones para C_{CO} y C_{Cl_2} en términos de C_P.

(b) Escriba un balance diferencial para el fosgeno y demuestre que puede simplificarse a

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{2.92(0.02407 - C_P)(0.01605 - C_P)}{(1.941 - 24.3 C_P)^2}$$

Establezca una condición inicial para esta ecuación.

(c) Comenzando por la ecuación del inciso (b), derive una expresión para el tiempo requerido para alcanzar una conversión de 75% del reactivo limitante. *Su solución debe tener la forma t = una integral definida*.

***(d)** La integral derivada en el inciso (c) se puede evaluar de manera analítica; sin embargo, otras leyes de velocidad más complejas que la dada para la reacción de formación del fosgeno darían una integral que tendría que evaluarse en forma numérica. Un procedimiento consiste en evaluar el integrando en diversos puntos entre los límites de integración y usar una fórmula de cuadratura, como la regla trapezoidal o la de Simpson (Apéndice A.3) para estimar el valor de la integral.

Utilice una hoja de cálculo o escriba un programa de computadora para evaluar el integrando de la integral del inciso (c) en n_p puntos equidistantes entre, e incluyendo, los límites de integración, donde n_p es un número impar, y luego evalúe la integral empleando la regla de Simpson. Haga el cálculo para $n_p = 5$, 21, y 51, y compare los resultados con el valor exacto de la integral.

11.18. Un gas que contiene CO_2 se pone en contacto con agua líquida en un absorbedor intermitente con agitación. La solubilidad del CO_2 en agua en el equilibrio está dada por la ley de Henry (sección 6.4b)

$$C_A = p_A / H_A$$

donde $C_A(\text{mol/cm}^3)$ = concentración del CO_2 en la solución
$p_A(\text{atm})$ = presión parcial de CO_2 en la fase gaseosa
$H_A[\text{atm/(mol/cm}^3)]$ = constante de la ley de Henry

La velocidad de absorción del CO_2 (es decir, la velocidad de transferencia de CO_2 del gas al líquido por unidad de área de interfase gas-líquido, está dada por la expresión

$$r_A[\text{mol/(cm}^2\cdot\text{s)}] = k(C_A^* - C_A)$$

donde C_A = concentración real de CO_2 en el líquido
C_A^* = concentración de CO_2 que se encontraría en equilibrio con el CO_2 en fase gaseosa ($C_A^* = p_A/H_A$)
k (cm/s) = un *coeficiente de transferencia de masa*

La fase gaseosa está a una presión total P(atm) y contiene y_A(mol CO_2/mol de gas), y la fase líquida consiste en un inicio de $V(\text{cm}^3)$ de agua pura. La agitación de la fase líquida es suficiente para que su composición en el espacio pueda considerarse uniforme, y la cantidad de CO_2 absorbido es lo bastante baja para que P V, y y_A puedan considerarse constantes durante todo el proceso.

(a) Escriba un balance diferencial para el CO_2 en la fase líquida e intégrelo para derivar la relación

$$C_A(t) = C_A^*[1 - \exp(-kSt / V)]$$

donde $S(\text{cm}^2)$ es el área efectiva de contacto entre las fases líquida y gaseosa.

(b) Suponga que la presión del sistema es 20.0 atm, el volumen del líquido es 5.00 litros, el diámetro del tanque es 10.0 cm, el gas contiene 30.0 mol% de CO_2, la constante de la ley de Henry es de 9230 atm/(mol/cm^3), y el coeficiente de transferencia de masa es 0.020 cm/s. Calcule el tiempo necesario para que C_A alcance 0.620 mol/L si las propiedades en fase gaseosa permanecen casi constantes.

11.19. Una reacción química en fase líquida de estequiometría A → B tiene lugar en un reactor semicontinuo. La velocidad de consumo de A por volumen de contenido de la unidad del reactor está dada por la expresión de velocidad de primer orden (vea el problema 11.14)

$$r_A[\text{mol/(L}\cdot\text{s)}] = kC_A$$

donde C_A(mol A/L) es la concentración del reactivo. El tanque está vacío al principio. Comenzando en el tiempo $t = 0$, se alimenta al tanque una solución que contiene A a una concentración C_{A0}(mol A/L), a velocidad constante $\dot{v}$(L/s).

(a) Escriba el balance diferencial de la masa total de contenido del reactor. Suponiendo que la densidad del contenido siempre sea igual a la de la corriente de alimentación, convierta el balance en una ecuación en dV/dt, donde V es el volumen total del contenido, y establezca una condición inicial. Después, escriba un balance molar diferencial para el reactivo, A, donde $N_A(t)$ sea igual a los moles totales de A en el recipiente, y provea una condición inicial. Su ecuación sólo debe contener las variables N_A, V y t y las constantes $\dot{v}$ y C_{A0}. (Debe poder eliminar C_A como variable.)

*Problema de computadora.

(b) Sin intentar integrar la ecuación, derive una fórmula para el valor de N_A en estado estacionario.

(c) Integre las dos ecuaciones y derive expresiones para $V(t)$ y $N_A(t)$, y después derive una expresión para $C_A(t)$. Determine el valor asintótico de N_A como $t \rightarrow \infty$ y verifique que el valor en estado estacionario obtenido en el inciso (b) sea correcto. Explique en forma breve cómo es posible que N_A alcance un valor de estado estacionario si se continúa agregando A al reactor, y después indique dos motivos por los cuales este valor nunca se alcanzaría en un reactor real.

(d) Determine el valor limitante de C_A cuando $t \rightarrow \infty$ a partir de las expresiones para $N_A(t)$ y $V(t)$. Después, explique por qué su resultado resulta lógico considerando los resultados del inciso (c).

11.20. Una tetera que contiene 3.00 litros de agua a temperatura de 18°C se coloca sobre una estufa eléctrica y alcanza la ebullición en cuatro minutos.

(a) Escriba el balance de energía para el agua, despreciando la evaporación que pueda ocurrir durante el calentamiento.

(b) ¿Cuál es la velocidad promedio (W) a la cual se agrega calor al agua durante este periodo? (Vea el ejemplo 11.3-1.)

(c) La velocidad de salida de calor del elemento de la estufa difiere de manera significativa de la velocidad de calentamiento calculada en el inciso (b). ¿En qué dirección y por qué?

11.21. Una bobina eléctrica se utiliza para calentar 20.0 kg de agua en un recipiente sellado y bien aislado. Al principio el agua está a 25°C y 1 atm. La bobina suministra una corriente constante de 2.50 kW al recipiente y su contenido.

(a) Escriba el balance diferencial de energía para el agua, suponiendo que 97% de la energía que suministra la bobina se usa para calentar el agua. ¿Qué ocurre con el 3% restante?

(b) Integre la ecuación del inciso (a) para derivar una expresión de la temperatura del agua en función del tiempo.

(c) ¿Cuánto tardará el agua en alcanzar el punto de ebullición normal? ¿Alcanzará la ebullición a esta temperatura? ¿Por qué no?

11.22. Una barra de hierro de 2.00 cm × 3.00 cm × 10.0 cm y temperatura de 95°C se deja caer en un barril de agua a 25°C. El barril es lo bastante grande para que la temperatura del agua aumente muy poco al enfriarse la barra. La velocidad de transferencia del calor de la barra al agua está dada por la expresión

$$\dot{Q}(\text{J/min}) = UA(T_b - T_w)$$

donde U [= 0.050 J/(min·cm²·°C) es el *coeficiente de transferencia de calor*, A(cm²) es el área superficial expuesta de la barra, y T_b(°C) y T_w(°C) son la temperatura superficial de la barra y la temperatura del agua, respectivamente.

La capacidad calorífica de la barra es 0.460 J/(g·°C). El hierro conduce calor con la suficiente rapidez para que la temperatura $T_b(t)$ se considere uniforme en toda la barra.

(a) Escriba un balance de energía para la barra, suponiendo que sus seis lados están expuestos. Su resultado debe ser una expresión en dT_b/dt y una condición inicial.

(b) Sin integrar la ecuación, dibuje la gráfica esperada de T_b contra t, marcando los valores de T_b en $t = 0$ y $t \rightarrow \infty$.

(c) Derive una expresión para $T_b(t)$ y compruébela de tres maneras. ¿Cuánto tardará la barra en enfriarse a 30°C?

11.23. Un serpentín de vapor se sumerge en un tanque de agitación con calentamiento. En el interior del serpentín se condensa vapor saturado a 7.50 bar y el condensado sale a su temperatura de saturación. Un solvente con capacidad calorífica de 2.30 kJ/(kg·°C) se alimenta al tanque a velocidad constante de 12.0 kg/min y temperatura de 25°C, y el solvente caliente se descarga a la misma velocidad de flujo. Al principio, el tanque contiene 760 kg de solvente a 25°C, punto en el cual se inician los flujos de la corriente y el solvente. La velocidad a la cual se transfiere calor del serpentín de vapor al solvente está dada por la expresión

$$\dot{Q} = UA(T_{\text{vapor}} - T)$$

donde UA (el producto del coeficiente de transferencia de calor y el área superficial del serpentín a través de la cual se transfiere calor) es igual a 11.5 kJ/(min·°C). El tanque está bien agitado, de modo que la temperatura del contenido es uniforme en el espacio y es igual a la temperatura de salida.

(a) Demuestre que un balance de energía para el contenido del tanque se reduce a la ecuación que se da a continuación, y provea una condición inicial:

$$\frac{dT}{dt} = 1.50°\text{C / min} - 0.0224T$$

(b) Sin integrar la ecuación, calcule el valor en estado estacionario de T y dibuje el diagrama esperado de T contra t, marcando los valores de T_b en $t = 0$ y $t \to \infty$.

(c) Integre la ecuación de balance para obtener una expresión de $T(t)$ y calcule la temperatura del solvente después de 40 minutos.

(d) Se instaló un nuevo montaje de agitación en el tanque de calentamiento. El proceso descrito antes se corre de nuevo con las mismas condiciones de vapor, velocidad de flujo del solvente y masa de este último introducida al tanque, y la temperatura 40 minutos después es 55°C en vez del valor calculado en el inciso (c). Una de las variables del sistema mencionadas en el enunciado del problema debe haber variado como resultado del cambio en el agitador. ¿Qué variable supondría que cambia y en qué porcentaje de su valor inicial?

11.24. A las 9:30 a.m., un estudiante de posgrado mide 350 gramos de benceno líquido a 20°C en un matraz de vidrio lo bastante sucio como para que su contenido no pueda verse, lo coloca abierto sobre un mechero bunsen, lo enciende y sale a tomar un descanso. La conversación durante el descanso es animada, y no regresa sino hasta las 10:10 a.m. Observa el matraz, ve que el líquido está hirviendo, apaga el mechero, siente una ligera irritación en un ojo y se lo talla con la mano, toma el matraz, dice "¡Ay!" (o algo apenas equivalente), coloca el matraz sobre la tarea de termodinámica de su compañero de laboratorio, y comienza a preparar el siguiente paso del experimento.

(a) Suponga que la velocidad de entrada de calor al contenido del matraz es 40.2 W. Calcule el tiempo en el cual la temperatura del benceno alcanzó 40°C. Desprecie la evaporación del benceno durante el calentamiento y considere que la capacidad calorífica de este compuesto líquido es constante a 1.77 J/(g·°C).

(b) Calcule la cantidad de benceno que quedaba en el matraz a las 10:10 a.m., suponiendo que una vez que esta sustancia comienza a hervir, la velocidad de alimentación de calor al matraz (40.2 W) es igual a la velocidad de vaporización (g/s) multiplicada por el calor de vaporización (J/g).

(c) El estudiante de posgrado tuvo suerte. Primero, ni su supervisor ni el oficial de seguridad de la universidad entraron al laboratorio durante este episodio, y, lo más importante, todavía estaba vivo y bien al final del día. Identifique todas las violaciones de seguridad que cometió, explique por qué son peligrosas y sugiera qué debería hacer en cada caso.

11.25. Un radiador de vapor se emplea para calentar una habitación de 60 m^3. El vapor saturado a 3.0 bar se condensa dentro del radiador y emerge como líquido a la temperatura de saturación. Se pierde calor de la habitación hacia el exterior a la velocidad

$$\dot{Q}(\text{kJ/h}) = 30.0(T - T_0)$$

donde T(°C) es la temperatura de la habitación y $T_0 = 0$°C es la temperatura del exterior. En el momento en que se enciende el radiador, la temperatura de la habitación es 10°C.

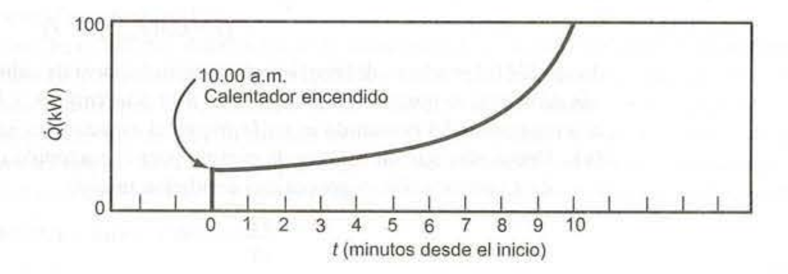
(a) Sea $\dot{m}_s$(kg/h) la velocidad a la cual se condensa vapor en el radiador y n(kmol) la cantidad de aire en la habitación. Escriba el balance diferencial de energía para el aire de la habitación, suponiendo que n permanece constante a su valor inicial, y evalúe todos los coeficientes numéricos. Considere que la capacidad calorífica del aire (C_v) se mantiene constante a 20.8 J/(mol·°C).

(b) Escriba el balance de energía en estado estacionario para el aire de la habitación y utilícelo para calcular la velocidad de condensación de vapor necesaria para mantener una temperatura constante de 24°C en la habitación.

(c) Integre el balance transitorio para calcular el tiempo que se necesita para alcanzar una temperatura de 23°C, suponiendo que la velocidad del vapor es la que se calculó en el inciso (b).

11.26. Un calentador eléctrico sumergido se utiliza para elevar la temperatura del líquido de 20°C a 60°C en 20.0 min. La masa combinada del líquido y el recipiente es 250 kg, y la capacidad calorífica media del sistema es 4.00 kJ/(kg·°C). El líquido se descompone de manera explosiva a 85°C.

A las 10:00 a.m., un lote del líquido se vacía en el recipiente y el operador enciende el calentador y sale a llamar por teléfono. Diez minutos después, su supervisora pasa por ahí y observa la gráfica del suministro de potencia. Esto es lo que ve:



La supervisora apaga de inmediato el calentador y sale para hacer al operador varias observaciones breves que vienen a su mente.

(a) Calcule la entrada constante necesaria de calor $\dot{Q}$(kW), despreciando las pérdidas de energía del recipiente.

(b) Escriba e integre un balance de energía para el sistema, usando la regla de Simpson (Apéndice A.3), para estimar la temperatura de éste en el momento en que se apaga el calentador. Utilice los siguientes datos del diagrama de registro:

t(s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
$\dot{Q}$ (kW)	33	33	34	35	37	39	41	44	47	50	54

t(s)	330	360	390	420	450	480	510	540	570	600
$\dot{Q}$ (kW)	58	62	66	70	75	80	85	90	95	100

(c) Suponga que si el calentamiento no se hubiera detenido, $\dot{Q}$ habría seguido aumentando en forma lineal a razón de 10 kW/min. ¿En qué momento se hubieran dado cuenta las personas de la planta de que algo andaba mal?

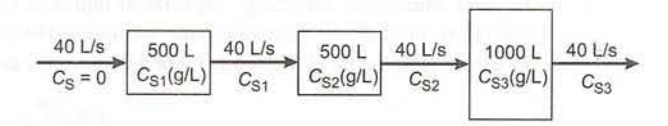
11.27. Un tanque de 2000 litros contiene, en el inicio, 400 litros de agua pura. Comenzando en $t = 0$, una solución acuosa que contiene 1.00 g/L de cloruro de potasio fluye hacia el tanque a razón de 8.00 L/s y, al mismo tiempo, comienza a fluir una corriente de salida a razón de 4.00 L/s. El contenido del tanque está mezclado a la perfección, y la densidad de la corriente de alimentación y de la solución del tanque, ρ(g/L), pueden considerarse constantes. Sea $V(t)$(L) el volumen del contenido del tanque y $C(t)$(g/L) la concentración de cloruro de potasio en el contenido del tanque y la corriente de salida.

(a) Escriba el balance total de masa para el contenido del tanque, transfórmelo en una ecuación para dV/dt, y provea una condición inicial. Después, escriba un balance para el cloruro de potasio, conviértalo en una ecuación de la forma $dC/dt = f(C, V)$ y establezca una condición inicial. (Vea el ejemplo 11.4-1.)

(b) Sin resolver ninguna ecuación, dibuje las gráficas que esperaría obtener para V contra t y C contra t. Explique su razonamiento en pocas palabras.

(c) Resuelva la ecuación de balance de masa para obtener una expresión para $V(t)$. Luego, sustituya V en el balance de cloruro de potasio y despeje $C(t)$. Calcule la concentración de KCl en el tanque en el momento en que éste rebosa.

11.28. El siguiente diagrama muestra tres tanques continuos con agitación, conectados en serie:



Los patrones de flujo y mezclado de este sistema se estudian disolviendo 1500 g de una sal (S) en el primer tanque, llenando los otros dos tanques con solvente puro, e iniciando después un flujo de 40 L/s a través del sistema. La corriente de salida de cada tanque se vigila mediante un detector de conductividad térmica en línea, calibrado para suministrar lecturas instantáneas de la concentración de sal. Los datos se grafican contra el tiempo y los resultados se comparan contra las gráficas que se esperaría obtener si los tanques estuvieran mezclados a la perfección. Su trabajo consiste en generar estas gráficas.

(a) Suponiendo que se alimenta solvente puro al primer tanque y que cada tanque está perfectamente mezclado (de modo que la concentración de sal de un tanque es uniforme e igual a la concentración de la corriente de salida), escriba los balances de sal para cada uno de los tres tanques, transfórmelos en expresiones para dC_{S1}/dt, dC_{S2}/dt y dC_{S3}/dt, y provea condiciones iniciales adecuadas.

(b) Sin hacer cálculos, dibuje en una misma gráfica las formas de las curvas de C_{S1} contra t, C_{S2} contra t, y C_{S3} contra t que esperaría obtener. Explique su razonamiento en forma breve.

***(c)** Utilice un programa para resolver ecuaciones diferenciales con el fin de solucionar las tres ecuaciones, procediendo hasta un tiempo en el cual C_{S3} sea menor de 0.01 g/L, y grafique los resultados.

*Problema de computadora.

11.29. Las siguientes reacciones químicas tienen lugar en un reactor intermitente en fase líquida, de volumen constante V:

$$A \rightarrow 2B \qquad r_1[\text{moles A consumidos/(L·s)}] = 0.100C_A$$

$$B \rightarrow C \qquad r_2[\text{moles C generados/(L·s)}] = 0.200C_B^2$$

donde las concentraciones de C_A y C_B se dan en mol/L. El reactor se carga al principio con A puro a concentración de 1.00 mol/L.

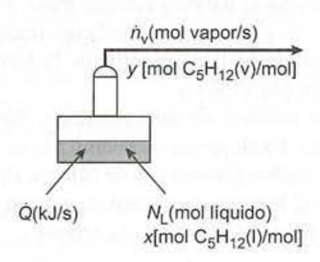
(a) Escriba expresiones para (i) la velocidad de generación de B en la primera reacción, y (ii) la velocidad de consumo de B en la segunda reacción. (Si tarda más de 10 segundos en hacer esto, no ha entendido.)

(b) Escriba los balances molares para A, B y C, conviértalos en expresiones para dC_A/dt, dC_B/dt y dC_C/dt, e indique las condiciones de frontera.

(c) Sin hacer cálculos, dibuje en una sola gráfica las curvas que esperaría obtener para C_A contra t, C_B contra t y C_C contra t. Muestre en forma clara los valores de la función en $t = 0$ y $t \rightarrow \infty$ y la curvatura (cóncava hacia arriba, hacia abajo o lineal) en las cercanías de $t = 0$. Explique su razonamiento en pocas palabras.

***(d)** Resuelva las ecuaciones derivadas en el inciso (b) empleando un programa para resolver ecuaciones diferenciales. En una sola gráfica, muestre las curvas de C_A contra t, C_B contra t, y C_C contra t desde $t = 0$ hasta $t = 50$ s. Verifique si sus predicciones para el inciso (c) fueron correctas. Si no es así, cámbielas y revise su explicación.

11.30. Una mezcla líquida que contiene, en un inicio. 70.0 mol de n-pentano y 30.0 mol de n-hexano a 46°C, se vaporiza en forma parcial a $P = 1$ atm en un aparato de destilación de una etapa (**alambique de Rayleigh**).



El calor añadido al sistema, $\dot{Q}$, vaporiza el líquido a la velocidad $\dot{n}V$(mol/s). El producto en vapor y el líquido restante en un momento dado siempre están en equilibrio mutuo. La relación entre la fracción molar de pentano en el líquido (x) y la del vapor (y) es de la forma

$$y = \frac{ax}{x+b}$$

por lo que el sistema incluye cuatro variables dependientes del tiempo —N_L, $\dot{n}_V$, x y y, donde N_L denota los moles totales de líquido en el alambique en cualquier momento—. (Supondremos que la velocidad de transferencia de calor hacia el evaporador, $\dot{Q}$, es constante y conocida.) Se requerirán cuatro ecuaciones que relacionen las incógnitas para determinar estas variables. Las ecuaciones son dos balances de materia, uno de energía y la relación de equilibrio vapor-líquido recién dada.

(a) Cuando $x = 1$, ¿a qué debe ser igual y? (Piense en las definiciones de estas cantidades.) Use su respuesta y la expresión de equilibrio vapor-líquido para derivar una ecuación que relacione a los parámetros a y b.

(b) Utilice la ley de Raoult (ecuación 6.4-1) y la ecuación de Antoine para calcular la fracción molar de pentano en la fase de vapor que está en equilibrio con la mezcla de alimentación de 70% de pentano-30% de hexano a la temperatura inicial del sistema de 46°C y presión de 1 atm. Después, aplique este resultado y el del inciso (a) para estimar a y b. (Supondremos que estos valores permanecen iguales en el rango de composiciones y temperaturas a que se somete el sistema.)

(c) Tomando el líquido residual del alambique como sistema, escriba un balance diferencial de los moles totales para obtener una expresión de dN_L/dt. Luego, escriba un balance para el pentano, reconociendo que ambas, N_L y x, son funciones del tiempo. (*Sugerencia:* recuerde la regla del producto

para la diferenciación.) Pruebe que el balance de pentano puede transformarse en la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt}=\frac{\dot{n}_V}{N_L}\left(\frac{ax}{x+b}-x\right)$$

Provea condiciones iniciales para sus dos ecuaciones diferenciales.

(d) En el inciso (c) derivó dos ecuaciones en tres variables dependientes desconocidas —$\dot{n}_V(t)$, $N_L(t)$ y $x(t)$—. Para determinarlas necesitamos una tercera relación. Un balance de energía la da.

Un balance de energía riguroso consideraría la composición cambiante del líquido, los calores de vaporización ligeramente diferentes del pentano y el hexano, y los cambios de entalpia asociados con las variaciones de temperatura, lo cual haría que el problema fuera difícil de resolver. Una aproximación razonable es suponer que: (i) el líquido tiene un calor constante de vaporización de 27.0 kJ/mol, independiente de la composición y la temperatura; y (ii) que todo el calor suministrado al alambique [$\dot{Q}$(kJ/s)], se emplea para vaporizar el líquido (es decir, se desprecia la energía que eleva la temperatura del líquido o del vapor). Haga estas suposiciones, considere que $\dot{Q}$ es constante y conocido, y derive una expresión simple para $\dot{n}_V$ que pueda emplearse para eliminar esta variable de las ecuaciones diferenciales del inciso (c). A partir de esto, derive la siguiente expresión:

$$\frac{dx}{dt}=-\frac{\dot{Q}/27.0}{100.0\text{ mol}-\dot{Q}t/27.0}\left(\frac{ax}{x+b}-x\right)$$

***(e)** Use un programa para resolver ecuaciones diferenciales y calcule x, y, N_L y $\dot{n}_V$ desde $t = 0$ hasta el momento en que el líquido se evapora por completo. Realice el cálculo para (i) $\dot{Q} = 1.5$ kJ/s y para (ii) $\dot{Q} = 3.0$ kJ/s. En una sola gráfica, trace x y y contra t, mostrando las curvas para ambos valores de $\dot{Q}$.

(f) En un párrafo corto, describa lo que sucede con las composiciones del producto en vapor y del líquido residual en el curso de una corrida. Incluya una explicación sobre la composición inicial y final del vapor y cómo afecta la velocidad de calentamiento al comportamiento del sistema.

*Problema de computadora.

Parte cuatro

Casos de estudio

Capítulo 12

Producción de cloruro de polivinilo clorado[1]

Ciertos tipos de moléculas pueden reaccionar para formar **polímeros** —cadenas largas de moléculas con miles de enlaces—. Por ejemplo, el cloruro de vinilo (C_2H_3Cl) puede reaccionar en presencia de un *iniciador* (I) para formar cloruro de polivinilo, o PVC.

$$(n+2)\left[\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ C & C \\ | & | \\ H & Cl \end{matrix}\right] \xrightarrow{\ I\ } R-\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix}-\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ Cl \end{matrix}\left[-\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix}-\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ Cl \end{matrix}-\right]_n\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix}-\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ Cl \end{matrix}-R'$$

$(n+2)$ **cloruro de vinilo** $\xrightarrow{\text{iniciador}}$ **poli (cloruro de vinilo)**

Varios términos asociados con los procesos de producción de polímeros pueden definirse basándose en esta reacción. El **monómero** es el cloruro de vinilo, la especie molecular que reacciona para formar el cloruro de polivinilo, un polímero de alto peso molecular. El **iniciador**, I, puede ser una especie químicamente reactiva, que se descompone en fragmentos que inician el crecimiento de la cadena, o algún tipo de radiación (p. ej., luz ultravioleta) que tiene el mismo efecto. Una vez que se inicia una cadena, crece en forma constante al continuar agregándose a ella las moléculas de monómero. La **terminación** del crecimiento ocurre cuando dos cadenas reaccionan entre sí, o cuando otra especie química de la mezcla de reacción se une al extremo activo de una cadena en crecimiento. Los símbolos R y R´ denotan **grupos terminales**, fragmentos moleculares en los dos extremos de la molécula de polímero que participan en los pasos de iniciación o terminación del crecimiento de la cadena. Las unidades que se repiten en la cadena (C_2H_3Cl) se nombran con la terminación –**mero** (monómero = monómero sencillo, polímero = muchos monómeros). El símbolo n denota el número de –meros en la molécula de polímero, sin contar los dos que están en el extremo de la cadena. El **peso molecular del polímero** es aproximadamente igual a n veces el peso molecular del monómero, puesto que si n es del orden de varios miles o mayor, la contribución al peso molecular de los grupos terminales es despreciable.

[1] Este caso de estudio fue preparado por Gary S. Huvard, HRC, Inc., Richmond, VA, y Richard M. Felder.

Todos los hules, vidrios y plásticos son polímeros. Quizá esté familiarizado con polímeros naturales como la celulosa (el bloque constitutivo de las fibras vegetales) y polímeros sintéticos como polietileno (envases de plástico para leche), poliisopreno (neumáticos automotrices), tereftalato de polietileno (botellas de refresco), metacrilato de polimetilo (Plexiglas®), cloruro de polivinilideno (envoltura transparente de plástico), politetrafluoroetileno (Teflon®), y diversos poliésteres (telas). El cloruro de polivinilo, el polímero que se muestra al inicio de este capítulo, se emplea, entre otras aplicaciones, para fabricar tuberías rígidas, paredes para casas, y cubiertas protectoras para asientos y tableros de autos.

El PVC puede fabricarse de distintas maneras, dependiendo de su uso final. Uno de los métodos, la **polimerización en suspensión**, produce un polvo seco y blanco llamado **resina**. En este proceso, las gotitas de cloruro de vinilo líquido se suspenden en agua (donde es insoluble el cloruro de vinilo) en un reactor de tanque agitado. La reacción de polimerización se produce en cada gotita, y el agua que las rodea se usa para llevarse el calor generado por esta reacción exotérmica. Al observar al microscopio, la suspensión de resina de PVC parece un diminuto racimo de uvas. Cada *macropartícula* del racimo mide cerca de 100 a 150 micras (micrómetros, μm) de diámetro, apenas un poco mayor que un grano de arena, y está compuesta, a su vez, por cientos de *micropartículas*, cada una de cerca de 1 a 3 micras de diámetro, unidas entre sí con gran fuerza y cubiertas por una membrana externa muy delgada.

A temperatura ambiente, el PVC es rígido. Cuando se calienta a temperaturas lo bastante altas, se funde y puede **extruirse** en formas diversas, incluyendo tuberías y conexiones para las mismas. Los tubos de PVC son ahora el material de elección para las tuberías residenciales de agua fría; son más baratos que la tubería de cobre y más fáciles de instalar, pues las conexiones se pueden unir con pegamento en las secciones de tubería, en lugar de soldarlas como al cobre. Sin embargo, un problema de la tubería de PVC es que comienza a ablandarse y se vuelve ahulada alrededor de los 80°C; una vez que se suaviza pierde su fuerza y no puede resistir la presión. Para las tuberías de agua caliente se requiere un material con temperatura de ablandamiento más alta. Un candidato para esta aplicación es el **cloruro de polivinilo clorado**, o **CPVC**.

QUÍMICA DE LA REACCIÓN DE CLORACIÓN DEL PVC

El CPVC se produce haciendo reaccionar una suspensión de resina de PVC con cloro. La reacción se inicia por la descomposición del cloro diatómico disuelto en agua, con calor fuerte o radiación ultravioleta, en átomos de cloro, muy inestables y reactivos,

$$\mathrm{Cl_2 \rightarrow 2\,Cl\cdot}$$

Una vez realizado el **paso de iniciación**, un átomo de cloro ataca a una cadena de PVC en algún punto al azar y reemplaza a un átomo de hidrógeno en la posición de ataque.

$$\mathrm{Cl\cdot}\searrow$$

$$\mathrm{R}-\left[\begin{array}{cccccc} \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{H} & \textcircled{\mathrm{H}} & \mathrm{H} & \mathrm{H} \\ | & | & | & | & | & | \\ \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C} \\ | & | & | & | & | & | \\ \mathrm{H} & \mathrm{Cl} & \mathrm{H} & \mathrm{Cl} & \mathrm{H} & \mathrm{Cl} \end{array}\right]-\mathrm{R'} \longrightarrow \mathrm{R}-\left[\begin{array}{cccccc} \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{H} & \textcircled{\mathrm{Cl}} & \mathrm{H} & \mathrm{H} \\ | & | & | & | & | & | \\ \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C}- & \mathrm{C} \\ | & | & | & | & | & | \\ \mathrm{H} & \mathrm{Cl} & \mathrm{H} & \mathrm{Cl} & \mathrm{H} & \mathrm{Cl} \end{array}\right]-\mathrm{R'} + \mathrm{H\cdot}$$

El átomo de hidrógeno liberado reacciona con una molécula de cloro para formar una molécula de cloruro de hidrógeno y otro átomo de cloro:

$$\mathrm{H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot}$$

El nuevo átomo de cloro ataca a la molécula de polímero reemplazando a otro átomo de hidrógeno y esta **secuencia de propagación de la cadena** continúa mientras haya cloro gaseoso y átomos de hidrógeno en las cadenas de polímero del sistema. Si se agrega suficiente cloro al reactor, se puede obtener una estructura similar a la siguiente (los cloros agregados están en un círculo):

$$\text{"CPVC con 67\% Cl": } \quad \mathrm{R}-\left[\begin{array}{ccccccccccccccccc} \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \textcircled{\scriptsize Cl} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \textcircled{\scriptsize Cl} & & \mathrm{H} \\ | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | \\ \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} \\ | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | \\ \mathrm{H} & & \mathrm{Cl} & & \mathrm{H} & & \mathrm{Cl} & & \mathrm{H} & & \mathrm{Cl} & & \textcircled{\scriptsize Cl} & & \mathrm{Cl} & & \mathrm{H} \end{array}\right]-\mathrm{R'}$$

Cuando el polímero tiene esta estructura (lo cual requiere que se reemplace con cloro, más o menos, uno de cada cinco átomos de hidrógeno de las cadenas de PVC) contiene entre 67% y 68% de cloro por peso y su temperatura de ablandamiento es cercana a 110°C, lo bastante alta para que el material pueda emplearse en tuberías para agua caliente. Si el contenido de cloro es superior a 70% de Cl por peso, el polímero se hace demasiado difícil de procesar. En este caso de estudio analizaremos un proceso para producir CPVC a partir de PVC.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Paso 1. La resina sólida de PVC se combina con agua en un tanque con agitación para formar un **lodo** (suspensión de partículas sólidas en un líquido) que contiene cerca de 10% por peso de PVC. El lodo se bombea a un **absorbedor de cloro** continuo, un recipiente equipado con un impulsor que mantiene en agitación el contenido. Una corriente de vapor de cloro a 25°C también entra al absorbedor, que opera a 25°C.

El absorbedor de cloro está recubierto con una camisa a través de la cual es posible bombear un fluido caliente o frío para mantener el contenido del absorbedor a la temperatura deseada. Una **tubería de alivio de la presión** que sale de un punto cercano a la parte superior del absorbedor está equipada con un **disco de ruptura**, una membrana metálica delgada diseñada para romperse si la presión del absorbedor se eleva sobre determinado valor. Si esto sucede, el gas sale del absorbedor por la tubería de alivio a un **tanque igualador**, lo cual permite reducir la presión en el absorbedor y contener el gas liberado.

Paso 2. El cloro que al final se alimentará al absorbedor se almacena en un tanque como líquido bajo presión y a temperatura de 22°C. El líquido se bombea de este tanque a través de una **válvula de control de flujo del cloro** a un **evaporador de cloro**, un tanque alto que está lleno hasta la mitad con cloro líquido y la otra mitad con vapor de cloro. El líquido y el vapor están en equilibrio a 5°C. Se alimenta vapor saturado a 2 bar absolutos a través de una **válvula de control de flujo de vapor**, a un serpentín sumergido en el líquido del evaporador, y el calor transferido a través de la pared del serpentín vaporiza el cloro. El vapor de cloro fluye desde la parte superior del evaporador.

La presión y el nivel de líquido en el evaporador de cloro se controlan de manera automática. Al fluir el vapor, y salir por la parte superior, la presión del tanque comienza a disminuir. Un sensor de presión detecta la caída de ésta y envía una señal a la válvula de control de flujo del vapor, la cual se abre y alimenta más vapor al serpentín, provocando que se evapore más cloro líquido, y elevando la presión hasta el valor deseado. Al evaporarse el líquido, desciende su nivel en el tanque. El sensor de nivel del líquido detecta el descenso y envía una señal a la válvula de control de flujo del cloro líquido. La válvula se abre y entra más líquido al tanque para reemplazar el que se evaporó, incrementando el nivel de líquido de nuevo hasta cierto valor fijo (deseado).

Paso 3. El vapor de cloro que sale del evaporador pasa por una **válvula de expansión** adiabática, y después por un **intercambiador de calor de vapor de cloro**. En el intercambiador, el vapor entra en contacto térmico con el gas de combustión caliente procedente del horno que se describe en el paso 15. El calor transferido del gas de combustión se usa para aumentar la temperatura del vapor de cloro a 25°C. El vapor calentado es el cloro que se alimenta al absorbedor mencionado en el paso 1.

Paso 4. El cloro entra al absorbedor por una tubería que está en el fondo de éste, la cual termina en un **aspersor** (similar a la boquilla de una regadera) ubicado cerca del impulsor. El cloro sale del aspersor en miles de diminutas burbujas, y el impulsor las dispersa en todo el lodo que está en el

absorbedor. El cloro es soluble en agua, e inclusive más soluble en la resina de PVC; en consecuencia, se disuelve en ambas fases del lodo: la líquida y la sólida.

La velocidad de alimentación de cloro al absorbedor se controla de manera automática para mantener la presión del absorbedor a un valor específico. Si la presión comienza a descender, un sensor detecta la caída y envía una señal a la válvula de expansión descrita en el paso 3. La válvula se abre, provocando que la velocidad de flujo de cloro aumente y elevando la presión del absorbedor hasta alcanzar cierto valor fijo. Si la presión aumenta por arriba de dicho valor, el sensor de presión envía una señal que ajusta la válvula de control para reducir la velocidad de flujo del cloro y la presión desciende de nuevo al valor fijo.

Paso 5. El lodo de resina de PVC que sale del absorbedor de cloro a 25°C se calienta a 50°C en el **precalentador del reactor**. Una cantidad muy pequeña de *iniciador* químico se agrega al lodo caliente que sale del precalentador. La cantidad de iniciador añadida es lo bastante pequeña para ser despreciable en los cálculos de balance de materia para el reactor.

Paso 6. El lodo caliente fluye hacia un **reactor de cloración**, que es una tubería larga y con camisa. En el reactor, el iniciador —que es inestable a 50°C o más— se descompone, e inicia la reacción en cadena de cloración del PVC descrita en la introducción. Mientras el lodo pasa por el reactor, el cloro disuelto en las partículas de resina reacciona con el polímero, formando cloruro de hidrógeno como subproducto. El HCl —que es, en esencia, insoluble en PVC y CPVC— se difunde hacia fuera de las partículas y entra a la fase líquida, formando ácido clorhídrico (por definición, una solución acuosa de cloruro de hidrógeno), y el cloro que se disolvió en la fase líquida se difunde hacia el interior de las partículas y reacciona. Todo el cloro alimentado al reactor se consume al final. La corriente de salida del reactor es un lodo de partículas de CPVC que contiene 67% a 68% de cloro por peso suspendido en ácido clorhídrico acuoso.

La reacción de cloración es muy exotérmica. Parte del calor de la reacción eleva la temperatura del lodo hasta su valor de salida de 65°C, y el agua de enfriamiento que fluye por la camisa del reactor retira el calor adicional que se genera. (Si la temperatura del reactor se elevara a más de 65°C, la velocidad de la reacción de cloración se volvería alta en extremo, todo el cloro disuelto en la fase líquida reaccionaría cerca de la superficie externa de las partículas, en vez de difundirse a través de los poros, y la calidad del producto final disminuiría.)

Paso 7. El lodo de CPVC fluye hacia la **centrífuga del reactor**, un tambor giratorio horizontal. Los sólidos se fuerzan contra la pared circular del tambor y se comprimen allí, el ácido clorhídrico líquido (**licor de desecho**) se recolecta en el tambor y rebosa por una abertura en uno de los extremos y la **torta** húmeda retenida sobre la pared, que contiene 90% por peso de resina de CPVC y 10% de ácido clorhídrico, se raspa mediante una gran banda transportadora interna de gusano.

Paso 8. El licor de desecho que procede de la centrífuga del reactor fluye hacia un **neutralizador de licor de desecho**, donde se neutraliza el HCl con una solución de sosa cáustica (hidróxido de sodio):

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \rightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

La corriente de CO_2 producida en el neutralizador de resina (paso 10) también entra al neutralizador líquido a través de un aspersor y reacciona con el hidróxido de sodio:

$$CO_2(g) + 2\ NaOH(ac) \rightarrow Na_2CO_3(ac) + H_2O(l)$$

La solución cáustica que se alimenta al neutralizador, que proviene del tambor de alimentación de NaOH (paso 9), contiene 10% por peso de NaOH y algo de NaCl y Na_2CO_3.

Paso 9. La solución de cloruro de sodio y carbonato de sodio que sale del neutralizador de licor de desecho se combina con el licor de desecho que procede de la centrífuga de producto (paso 12). La solución combinada se divide en dos corrientes. Una pasa a la instalación para tratamiento de desechos y la otra al **tanque de compensación de NaOH**, que es un recipiente intermitente con camisa y agitación. A este tanque se agregan lentejas de hidróxido de sodio sólido para que la concentración de la solución sea de 10.0% por peso. Se hace circular agua de enfriamiento a través de la camisa del tanque de compensación para remover el considerable calor que se genera por la disolución de NaOH. Los lotes de solución se bombean desde el tanque de compensación de NaOH al **tambor de alimentación de NaOH** (un tanque de retención), y la solución se

bombea del tambor de alimentación al neutralizador de licor de desecho (paso 8). El tambor de alimentación siempre contiene suficiente producto para suministrar una alimentación continua al neutralizador.

Paso 10. La torta húmeda producida en la centrífuga del reactor se transfiere a un **neutralizador de resina**, otro recipiente grande, con camisa y agitación, donde el HCl de la resina se neutraliza con bicarbonato de sodio en la reacción

$$HCl(ac) + NaHCO_3(ac) \rightarrow NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

(Se utiliza bicarbonato de sodio, una base débil, porque una base fuerte como el hidróxido de sodio puede dañar a la resina.) Una solución acuosa de $NaHCO_3$ al 10.0% por peso a 21°C, bombeada desde el tambor de alimentación de $NaHCO_3$ (paso 11), se une a un flujo de agua limpia a 60°C, y la corriente combinada se alimenta al tanque. Se introduce suficiente solución de bicarbonato para neutralizar todo el HCl de la torta húmeda y se agrega suficiente agua adicional como para preparar un lodo de 15.0% por peso de CPVC en el recipiente.

Un controlador de pH monitorea el contenido del recipiente neutralizador y envía una señal a una válvula de control del flujo en la línea de alimentación de la solución de bicarbonato, si se requiere más o menos solución. La resina permanece en el neutralizador el tiempo suficiente para que se neutralice incluso el HCl atrapado en los poros de ésta. La corriente de salida del neutralizador es un lodo que contiene 15.0% por peso de CPVC en una solución acuosa de cloruro de sodio a 90°C y con pH = 7.

El vapor que se alimenta a la camisa del recipiente mantiene al contenido a 90°C. A esta temperatura, la reacción procede hasta su terminación y casi todo el dióxido de carbono formado por la reacción entre HCl y $NaHCO_3$ se expulsa de la fase acuosa. El CO_2 que sale del neutralizador de la resina se recircula al neutralizador del licor de desecho (paso 8).

Paso 11. La solución de bicarbonato de sodio alimentada al neutralizador de resina (paso 10) se produce disolviendo el polvo contenido en bolsas de 25 kg de $NaHCO_3$ en agua limpia en el **tanque de compensación de $NaHCO_3$**, un recipiente intermitente y con agitación. Este tanque de compensación no tiene camisa como el tanque de compensación de NaOH, ya que el calor de solución del bicarbonato de sodio es lo bastante bajo para que el calor generado en el tanque sea despreciable. Los lotes de solución procedentes del tanque de compensación se bombean al **tambor de alimentación de $NaHCO_3$**, y la solución se bombea de manera continua del tambor de alimentación hacia el neutralizador de resina.

Paso 12. El lodo que sale del neutralizador de resina pasa a la **centrífuga de producto**. La solución diluida de NaCl que se extrae de la resina en la centrífuga se enfría a 25°C en un intercambiador de calor. La solución enfriada se combina con la corriente efluente del neutralizador del licor de desecho (paso 8).

Paso 13. La torta húmeda de la centrífuga de producto, que contiene 90% por peso de CPVC, se transporta a un **secador rotatorio**. Esta unidad funciona como una secadora de ropa. La resina se seca en un tambor rotatorio inclinado, donde fluye aire caliente en sentido opuesto. El calor transferido del aire vaporiza la mayor parte del agua restante en la resina. El producto de resina de CPVC emerge del secador a 120°C y contiene apenas 0.1% de humedad por peso.

Paso 14. El aire húmedo que sale del secador rotatorio a 110°C, 1.3 atm y 20% de humedad relativa se divide en dos corrientes: 10% del aire se libera a la atmósfera, y 90% se combina con **aire del secador de compensación**, se calienta en el **horno de contacto indirecto** descrito en el paso siguiente y se alimenta de nuevo al secador rotatorio (paso 13).

Paso 15. En el **horno de contacto indirecto**, gas natural, que contiene 92.5 mol% de metano, 4.8 mol% de etano y el resto de propano, se quema en su totalidad con exceso de aire (**aire de combustión**). La corriente de alimentación de aire al secador (la combinación del aire del secador de compensación y el aire húmedo recirculado procedente de la salida del secador) pasa por canales metálicos en la zona de combustión del horno y sale del mismo hacia la entrada de aire del secador rotatorio. Los gases calientes de la zona de combustión del horno calientan las paredes del canal metálico, y las paredes, a su vez, calientan el aire del secador.

Paso 16. Los productos de combustión salen del horno a 250°C y fluyen por el intercambiador de calor de vapor de cloro (esta corriente es el gas de combustión mencionado en el paso 3) y luego a una **campana de combustión**, donde el monóxido de carbono y los hidrocarburos residuales del gas se queman y los productos se liberan a la atmósfera. La campana de combustión es una medida de seguridad: si el horno funciona como se desea, la cantidad de CO y el contenido de hidrocarburo del gas de combustión, deben ser despreciables.

PROBLEMAS*

12.1. Dibuje, en una página de gran tamaño, el diagrama de flujo de este proceso. Marque cada corriente con un símbolo de identificación (p. ej., S1, S2, S3,...) y la información conocida sobre lo que es y/o contiene la corriente [p. ej., lodo, 10% por peso de PVC en agua; torta húmeda, 90% por peso de CPVC, 10% por peso de HCl (ac); 10% por peso de $NaHCO_3$ (ac)].

12.2. En una segunda página (que quizá le sea útil generar con un programa de hoja de cálculo) prepare una tabla para acompañar al diagrama de flujo. Los encabezados de las columnas deben ser los identificadores de las corrientes del diagrama de flujo (S1, S2, S3, o cualquier sistema que haya empleado). Los marcadores de las filas deben ser los siguientes: T(°C), P(atm), PVC(kg/h), CPVC(kg/h), H_2O(kg/h), Cl_2(kg/h), HCl(kg/h), NaOH(kg/h), $NaHCO_3$(kg/h), NaCl(kg/h), Na_2CO_3(kg/h), CH_4(kg/h), C_2H_6(kg/h), C_3H_8(kg/h), O_2(kg/h), N_2(kg/h), CO_2(kg/h), TOTAL(kg/h).

Empiece introduciendo todas las cantidades conocidas en la ubicación correcta dentro de la tabla, y coloque guiones (—) en cada celda de las columnas de las corrientes que corresponda a una especie no presente en dicha corriente. En adelante, al determinar la temperatura, presión, velocidad de flujo y/o composición de la corriente de proceso, calcule y escriba los valores correspondientes en la tabla. Cada vez que trabaje en todo el caso de estudio, cada celda deberá contener guiones o alguna cifra. *Cuando haga conversiones de masa/molares, use 35.45 como peso atómico del cloro.*

12.3. En el espacio de una página o menos, resuma todo el proceso. Responda las preguntas siguientes en su resumen:

(a) ¿Para qué reacción fue diseñado el proceso?
(b) ¿Cuáles son las alimentaciones al proceso?
(c) ¿Cuál es el estado del producto final?
(d) ¿Qué otras corrientes salen del proceso, cuál es su contenido y qué ocurre con ellas?
(e) ¿Por qué se lleva a cabo el proceso? (¿Qué fin tiene la cloración del PVC?)

12.4. Despreciando los grupos terminales, calcule las fracciones másicas de carbono, hidrógeno y cloro en el PVC y en el producto con "67% de Cl" que se obtiene en este proceso. (La estructura molecular de este producto se muestra en la sección de química de la reacción de cloración del PVC.)

12.5. La planta debe producir 3.5×10^6 kg/año de producto con "67% de Cl". Suponiendo que la planta opera 300 días al año, 24 horas diarias, calcule las velocidades requeridas de alimentación (kg/h) del lodo con 10% por peso de PVC y de Cl_2(g) al absorbedor y la velocidad de producción de cloruro de hidrógeno (kg/h) en el reactor de cloración. (*Sugerencia*: escriba balances para el sistema formado por el absorbedor de cloro y el reactor de cloración.)

12.6. Los siguientes son los datos de presión de vapor del cloro.

T(°C)	−20.0	−10.0	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	60.0	80.0	100.0
p^*(atm)	1.78	2.59	3.64	4.99	6.69	8.78	11.32	17.95	27.04	39.06

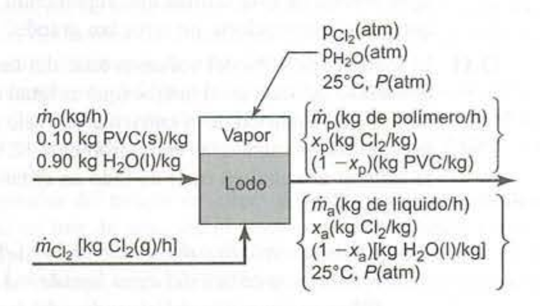
(a) Utilice estos datos y la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 6.1-3) para estimar el calor de vaporización del cloro (kJ/mol) y obtener una expresión para $P^*_{Cl_2}(T)$.
(b) ¿Cuál es la presión de operación en el evaporador de cloro (en torr)?
(c) ¿A qué velocidad (kW) se debe agregar calor al cloro del evaporador?

*Los problemas 12.1 a 12.21, incluyen material de los capítulos 2 a 6 de este libro. Los problemas 12.22 a 12.29 (capítulos 7 a 9) requieren cálculos de balance de energía.

(d) ¿Cuál es el porcentaje de diferencia entre el valor calculado para $\Delta\hat{H}_v$ y el que se da en la tabla B.1? ¿Por qué podrían diferir ambos valores? (Mencione varias posibilidades.)

12.7. Especule sobre la razón por la cual el cloro se almacena como líquido en vez de comprarse y almacenarse como gas a la temperatura del absorbedor (25°C), si el hecho de almacenarlo como gas eliminaría la necesidad del evaporador de cloro y quizá del intercambiador de calor en la línea de alimentación del cloro.

Los problemas 12.8 a 12.12 tratan sobre el absorbedor de cloro que aparece en el siguiente diagrama.



El cloro que se alimenta al tanque se disuelve tanto en la fase líquida como en la polimérica. El lodo está bien mezclado dentro del tanque, de modo que su composición es la misma que aquella de la corriente de salida. El **espacio de presión** sobre el lodo contiene vapor de cloro en equilibrio con el cloro disuelto en ambas fases condensadas, y vapor de agua en equilibrio con el agua líquida de la fase acuosa. Las condiciones en el interior del absorbedor se muestran de manera esquemática en el siguiente diagrama:

Espacio de presión p_{Cl_2} (atm), p_{H_2O} (atm) 25°C, P (atm)	
Fase de polímero (sólido)	***Fase acuosa (líquido)***
x_p (kg Cl_2/kg polímero)	x_a (kg Cl_2/kg líquido)
$(1-x_p)$(kg PVC/kg polímero)	$(1-x_a)$[kg H_2O(l)/kg líquido]
25°C	25°C

Los siguientes datos de propiedades físicas corresponden al sistema:

- Las solubilidades del Cl_2 en PVC y en agua se correlacionan por una forma de la ley de Henry:

$$x_p(\text{kg } Cl_2/\text{kg fase de PVC}) = \alpha_p p_{Cl_2}, \qquad x_a(\text{kg } Cl_2/\text{kg fase acuosa}) = \alpha_a p_{Cl_2}$$

donde p_{Cl_2} es la presión parcial de cloro en el espacio de presión. Los coeficientes α_p y α_a dependen de la temperatura del sistema.

- Los datos de solubilidad siguientes se obtuvieron para cloro en PVC a 25°C:

p_{Cl_2}(atm)	0.75	1.18	1.23	2.95	3.03	3.87	4.82
% por peso de Cl_2	2.9%	4.6%	5.1%	11.9%	12.3%	15.4%	19.8%

- A 25°C, el cloro gaseoso es 2.68 veces más soluble en PVC que en agua a cualquier presión parcial del cloro.
- La ley de Raoult provee una buena correlación para el equilibrio entre el agua líquida y en vapor del sistema.

12.8. Utilice los datos dados para calcular los coeficientes modificados de la ley de Henry, α_p y α_a, para cloro en PVC y en agua a 25°C. Cuando determine α_p grafique los datos de solubilidad para asegurarse de que la correlación de la ley de Henry es válida y utilice el método de los mínimos cuadrados para forzar el ajuste atravesando el origen y obtener la pendiente de la gráfica. (Vea el apéndice A.1.)

12.9. El diagrama de flujo para el absorbedor incluye siete variables desconocidas ($\dot{m}_0$ y $\dot{m}_{Cl_2}$ se determinaron en el problema 12.5). Escriba las siete ecuaciones que usaría para calcular esas variables, observando que las cantidades de cloro y agua en el espacio de presión son constantes, y, por tanto, no entran en los balances de materia en estado estacionario. Después resuelva las ecuaciones. (*Nota:* el método de prueba y error se requerirá como parte de la solución. Un programa para resolver ecuaciones o de hoja de cálculo es una herramienta conveniente para realizar los cálculos necesarios.)

12.10. Comenzando por la fracción molar de cloro disuelto en fase acuosa calculada en el problema 12.9 (x_a), utilice la ley de Raoult para estimar la presión parcial del cloro en la fase gaseosa. ¿Qué porcentaje de error resulta de esta estimación, suponiendo que el valor de p_{Cl_2} del problema 12.9 sea correcto? ¿Por qué no es sorprendente un error tan grande?

12.11. El lodo ocupa 70% del volumen total del tanque y el espacio de presión 30%. El *tiempo promedio de residencia* del lodo en el tanque (que es igual al volumen del lodo en el tanque dividido entre la velocidad de flujo volumétrico de la corriente que sale de dicho tanque) es 12 minutos. Emplee esta información, las cantidades calculadas en el problema 12.9, y los datos de volumen específico que se dan abajo, para estimar el volumen (m^3) de lodo en el tanque, el volumen de espacio de presión y el volumen total del tanque.

Volumen específico del PVC = 0.709 L/kg
Volumen específico del agua líquida = 1.00 L/kg
Volumen específico del cloro disuelto (*ya sea en PVC o en agua*) = 0.690 L/(kg disuelto)

12.12. Calcule la masa total de cloro (kg) en el tanque absorbedor de cloro, suponiendo comportamiento ideal del gas en el espacio de presión. (*Sugerencia:* tome como base de cálculo una masa específica de lodo, calcule el volumen que su cantidad base ocuparía y la masa de cloro que contendría, y ajuste la escala de los resultados al volumen real del lodo en el tanque calculado en el problema 12.11. Después, calcule la masa de cloro en el espacio de presión.)

12.13. Haga una lista de los procesos de reacción y transferencia de masa que ocurren en el reactor de cloración. (¿Qué reacciona y qué se forma? ¿Qué especie se difunde entrando y saliendo de las partículas de resina?)

12.14. La longitud del reactor es un parámetro importante de diseño. ¿Cuáles serían los inconvenientes de que el reactor fuera (i) demasiado corto, y (ii) demasiado largo?

12.15. El cloruro de hidrógeno es muy soluble en agua y casi insoluble en CPVC. Estime el pH de la fase acuosa (ácido clorhídrico) que sale del reactor, considerando que la densidad de esta fase es 1.005 g/cm^3 y suponiendo que el HCl se disocia por completo para dar H^+ y Cl^-.

12.16. Recordando que la centrífuga del reactor separa el lodo que sale de este último en una torta húmeda con 90% por peso de CPVC y una corriente de licor de desecho de ácido clorhídrico, calcule las velocidades de flujo másico de la torta húmeda, del licor de desecho, y la composición (fracciones másicas de los componentes) de este último.

12.17. La torta húmeda que sale de la centrífuga del reactor se transporta a un neutralizador de resina, el cual es un reactor con camisa donde el ácido clorhídrico se neutraliza con una base débil, bicarbonato de sodio:

$$HCl(ac) + NaHCO_3(ac) \rightarrow NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

La torta húmeda entra al neutralizador a 60°C. Una corriente que consta de una solución acuosa de $NaHCO_3$ al 10.0% por peso a 21°C que procede del tambor de alimentación de $NaHCO_3$, se diluye con agua a 60°C, y la corriente combinada se alimenta al neutralizador de resina. El producto lodoso que sale del neutralizador contiene 15.0% por peso de CPVC y tiene un pH de 7.0. El vapor que circula por la camisa del neutralizador mantiene el contenido a 90°C. El dióxido de carbono es casi insoluble en cloruro de sodio acuoso a esta temperatura, de modo que puede suponer que todo el CO_2 formado en la reacción se libera del neutralizador como gas. Calcule las velocidades de flujo másico de la solución de bicarbonato al 10% por peso y el agua de dilución alimentada al neutralizador, las velocidades de flujo másico del lodo de CPVC y de la corriente de dióxido de carbono que salen del neutralizador y la fracción másica de NaCl en el líquido del producto lodoso. (*Recuerde:* al escribir el balance para el agua, no olvide el agua generada en la reacción.)

12.18. Ácidos y bases fuertes a altas temperaturas degradan el CPVC; los ácidos corroen las unidades de proceso, a menos que se utilicen materiales de construcción muy caros resistentes a la corrosión, y los lodos acuosos con alto contenido de sólido son difíciles de bombear. Utilice estos hechos para explicar por qué la torta húmeda de la centrífuga no se envía directamente al secador en vez de hacerla pasar a través del neutralizador de resina, por qué se emplea bicarbonato de sodio para la neutralización, y por qué se suministra agua adicional al neutralizador.

12.19. La solución de bicarbonato de sodio al 10% se prepara en la planta agregando dos bolsas de 50 lb_m de $NaHCO_3$ en polvo a un tanque de solución por lotes, lleno apenas al 80% de su capacidad. Del tanque, la solución se envía a un tambor de alimentación, desde donde se bombea en forma continua al neutralizador de resina. Un operador tarda cuatro horas en preparar un lote de solución, bombearla al tambor de alimentación y enjuagar el tanque de solución para preparar el siguiente lote. El tambor de alimentación puede contener una provisión de solución para 2.5 días. La adición de cada nuevo lote de solución permite que el tambor de alimentación contenga una provisión suficiente hasta para dos días (48 horas), de modo que la planta podría seguir funcionando por lo menos 40 horas si el inventario de bicarbonato en polvo se agotase o se cerrara el tanque de solución por mantenimiento. (*Nota: la gravedad específica de una solución de bicarbonato de sodio al 10% por peso es 1.08.*)

(a) Calcule el volumen del tambor de alimentación (litros), el de la solución preparada en cada lote (litros) y el (probable) del tanque de solución (litros).

(b) ¿Cuál es el volumen mínimo del tanque de solución necesario para cubrir las necesidades del proceso, suponiendo que se requieren cerca de cuatro horas para preparar un lote de cualquier tamaño, y que el tanque siempre está lleno al 80% de su capacidad? ¿Cuáles son las ventajas de emplear un tanque más grande?

(c) Suponga que el agitador del tanque de solución se descompone justo después de que un operador acaba de transferir un lote de solución al tambor de alimentación y que tardan 32 horas en repararlo. ¿Con qué rapidez pueden reponer los operadores el suministro de 48 horas de solución en el tambor de alimentación una vez reparado el agitador? ¿Qué hubiera ocurrido si se hubiese usado el volumen mínimo del tanque calculado en el inciso (b)?

(d) El tambor de alimentación está a la intemperie. Despreciando la disociación del $NaHCO_3$ en solución, estime la temperatura externa (°C) a la cual la congelación del contenido del tanque produciría problemas. (Utilice la ecuación 6.5-11.) La temperatura calculada sería una estimación conservadora, ya que la disociación de la sal abatiría el punto de congelación aún más.

12.20. El lodo que sale del neutralizador de resina, que contiene 15.0% por peso de CPVC en una solución acuosa de NaCl, se concentra en la centrífuga de producto. La torta húmeda que sale de la centrífuga contiene 90.0% por peso de CPVC y 10.0% de solución, y el licor efluente contiene el resto de la solución de entrada. Calcule las velocidades de flujo másico (kg/h) de las dos corrientes que salen de la centrífuga.

12.21. En el neutralizador de licor de desecho, el ácido clorhídrico separado de la torta húmeda en la centrífuga del reactor y el CO_2 generado en el neutralizador de resina se neutralizan con una solución acuosa que contiene 10% por peso de NaOH y algo de NaCl y Na_2CO_3 disueltos.

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \rightarrow NaCl(ac) + H_2O$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

La corriente de salida del neutralizador se une con el licor efluente de la centrífuga de producto. La mayor parte de la corriente combinada se alimenta a una instalación para tratamiento de desechos, pero una porción de la misma se alimenta al tanque de compensación de NaOH (un tanque por lotes con agitación), para preparar más solución cáustica de alimentación para el neutralizador. Se agrega suficiente NaOH(s) al tanque de compensación para que la solución contenga 10% en peso de NaOH. Cada lote preparado de esta manera contiene suficiente solución para suministrar al neutralizador de licor de desecho durante ocho horas de operación (un turno). Una vez que las lentejas de NaOH se disuelven por completo y el lote está listo, se abre una válvula en la línea de salida del tanque y se alimenta el lote por gravedad al tambor de alimentación de NaOH, desde el cual se bombea solución todo el tiempo hacia el neutralizador de licor de desecho.

(a) Dibuje y marque un diagrama de flujo de esta parte del proceso.

(b) Especule sobre la razón por la cual es necesario neutralizar el HCl.

(c) Calcule la velocidad de flujo másico (kg/h) necesaria y la composición (fracciones másicas de los componentes) de la solución cáustica alimentada al neutralizador, la velocidad de flujo másico y la composición de la solución que sale del neutralizador, y la fracción de la solución salina combinada que se envía al tanque de compensación.

(d) Calcule (i) la masa de NaOH sólido (kg) requerida por lote de solución preparada en el tanque y (ii) el tamaño necesario del tanque si la gravedad específica de la solución de salida es 1.11 y un lote ocupa 60% del volumen total del tanque.

(e) Determine las toneladas métricas de NaCl y Na_2CO_3 que deben procesarse cada año en la instalación para tratamiento de desechos. (Recuerde que la planta funciona 300 días al año.)

12.22. Cloro líquido a 22°C se bombea de manera continua al evaporador de cloro. El proceso de vaporización provoca que la temperatura del cloro descienda. Considere que el calor de vaporización de cloro es 290 kJ/kg y la capacidad calorífica del vapor de cloro es 0.48 kJ/(kg·°C).

(a) El calor necesario para mantener la temperatura de salida del cloro a 5°C es suministrado por vapor saturado a 2 bar (absolutos) que se condensa en un serpentín sumergido en el cloro líquido del tanque. El condensado emerge a la temperatura de saturación del vapor. Calcule la velocidad necesaria de condensación de vapor.

(b) Si el proceso de vaporización fuera adiabático, ¿cuál sería la temperatura del vapor de cloro que sale? (*Sugerencia*: tome como base 1 kg de cloro líquido a 22°C, calcule la ganancia de entalpia cuando el cloro se vaporiza a esa temperatura, e iguálela a la pérdida de entalpia cuando el vapor se enfría desde 22°C hasta la temperatura de vaporización adiabática.) ¿Es posible este resultado desde el punto de vista físico?

12.23. El vapor de cloro que sale del evaporador pasa por una válvula de expansión adiabática en la cual su presión desciende 640 mm Hg y su temperatura disminuye a 3°C. Después pasa por un intercambiador de calor donde su temperatura se eleva a 25°C, y de ahí procede al absorbedor de cloro. Calcule la velocidad (kJ/h) a la cual se debe transferir calor al vapor de cloro en el intercambiador, utilizando la capacidad calorífica aproximada que se da en el problema 12.22.

12.24. La corriente que sale del absorbedor de cloro debe calentarse de 25°C a 50°C antes de que entre al reactor de cloración. La capacidad calorífica del PVC es 1.2 kJ/(kg·°C) y la capacidad calorífica del cloro disuelto (en PVC o en agua) es 0.96 kJ/(kg·°C). ¿A qué velocidad (kJ/h) se debe transferir calor al lodo que está en el precalentador del reactor?

12.25. En el reactor de cloración, el lodo de alimentación entra a 50°C y los productos salen a 65°C. La mayor parte del calor generado por la reacción se transfiere al agua de enfriamiento que fluye por la camisa que rodea al reactor. El agua de enfriamiento entra a 15°C y sale a 45°C.

(a) ¿Qué pasa con el calor generado por la reacción que no se transfiere al agua de enfriamiento?

(b) Utilizando los datos que aparecen abajo y despreciando los efectos del calor de solución, estime el calor transferido al agua de enfriamiento (kJ/h) y la velocidad de flujo requerida (kg/h) del agua de enfriamiento.

Datos

Calor de reacción a 50°C = −1770 kJ/(kg/Cl_2 consumido)
Capacidad calorífica del CPVC = 1.9 kJ/(kg·°C)
Capacidad calorífica promedio del ácido clorhídrico = 4.0 kJ/(kg·°C)

(c) Estime la temperatura que podría alcanzar la corriente de producto si el flujo de agua de enfriamiento se interrumpiera (es decir, si la operación del reactor se volviera adiabática). Mencione varios problemas graves que podrían surgir en ese caso.

12.26. Se preparan lotes de solución cáustica para neutralizar resina llenando el tanque de compensación con la cantidad necesaria de solución mixta de sal a 25°C, y agregando luego la masa necesaria de lentejas de NaOH, también a 25°C (vea el problema 12.21), y encendiendo de inmediato el agitador para ayudar al proceso de solución. Cuando el NaOH sólido se disuelve en agua se libera considerable energía térmica. Para impedir que el lote se caliente demasiado, se bombea agua de enfriamiento inicialmente a 15°C a través de la camisa que rodea el tanque de compensación. La solución se completa en cuatro horas. El flujo de refrigerante continúa después de ese punto hasta que el contenido del tanque regresa a 25°C, momento en que se detienen el flujo de agua de enfriamiento y el agitador del tanque, y el lote se vacía en el tambor de alimentación de NaOH.

El balance integral de energía para el contenido del tanque de $t = 0$ hasta un tiempo arbitrario t, tiene la forma

$$\dot{Q}t - \dot{W}_s t = N_{NaOH}\,\Delta\hat{H}_s^\circ + M_{soln}\,C_p\,(T - 25)$$

donde

$\dot{Q}$(kJ/h) = velocidad de transferencia de calor de la camisa del tanque al tanque
$-\dot{W}_s$(kJ/h) = trabajo de flecha, velocidad de adición de energía al contenido de tanque por el agitador
N_{NaOH}(mol NaOH) = g-mol de hidróxido de sodio disuelto en el lote en el tiempo t
$\Delta\hat{H}_s^\circ$ (kJ/mol NaOH) = calor de solución del hidróxido de sodio a 25°C, disponible en la tabla B.11
M_{soln}(kg) = masa total del contenido del tanque en el tiempo t
C_p[kJ/(kg·°C)] = capacidad calorífica de la solución. Asuma independencia de la temperatura
T(°C) = temperatura de la solución en el tiempo t.

(a) Se transfiere calor del tanque al refrigerante a velocidad promedio de 2.5×10^5 kJ/h durante la producción de un lote de solución. El agitador tiene una potencia máxima de 20 kW. A la velocidad de agitación utilizada en el proceso de mezcla, en realidad se usa cerca de 65% de la potencia

nominal, de la cual 80% se transfiere como trabajo de flecha al contenido del tanque y 20% se pierde como calor de desecho a los alrededores. Utilice esta información para calcular los valores de $\dot{Q}$(kJ/h) y $\dot{W}_s$(kJ/h) en la ecuación de balance de energía dada. (Asegúrese de que los valores tengan los signos correctos.)

(b) Calcule la temperatura del reactor cuando el NaOH se disuelve por completo ($t = 4$ h). Emplee los datos de calor de solución de la tabla B.11 en sus cálculos, y considere que la capacidad calorífica promedio del contenido del tanque es 3.8 kJ/(kg·°C).

(c) ¿Cuánto tiempo debe continuarse el enfriamiento después de terminar la solución para que la temperatura de dicha solución descienda a 25°C? (Recuerde que el agitador se apaga durante esta fase de la operación.) ¿Cuál es el tiempo total necesario para producir un lote desde el momento en que se agregan las lentejas de hidróxido de sodio?

(d) Comenzando con la primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado que opera a presión constante [$\dot{Q}$(kJ) $-$ W_s(kJ) = ΔH(kJ), donde $-W_s$ es el trabajo de flecha total agregado al sistema], derive la ecuación de balance de energía dada, definiendo una trayectoria de proceso adecuada para determinar ΔH.

12.27. La torta húmeda de CPVC sale de la centrífuga de producto a 80°C y 1 atm y se alimenta al extremo elevado de un secador rotatorio (un cilindro rotatorio con inclinación cercana a 35° respecto de la horizontal). Una corriente de aire fresco a 27°C y 1 atm con humedad relativa de 60% se mezcla en forma adiabática con la corriente de aire recirculado del escape del secador, y la corriente combinada se calienta en el horno de aire y se alimenta al extremo inferior del secador. El agua se evapora de la torta húmeda que se mueve hacia abajo en el tambor rotatorio y pasa al aire caliente que se mueve en dirección opuesta. El aire del escape sale del secador a 110°C, 1.3 atm y 20% de humedad relativa. *El secador funciona adiabáticamente.* Se recircula 90% del aire de escape y el resto se libera a la atmósfera. La resina polimérica seca sale del secador a 120°C y contiene 0.1% de agua en peso.

(a) En sus propias palabras, explique el objetivo de esta parte del proceso. Incluya comentarios sobre la necesidad de que el secador esté inclinado, por qué la temperatura del aire desciende conforme éste se desplaza por el secador y por qué se requiere el precalentador (horno de aire).

(b) Dibuje y marque en su totalidad el diagrama de flujo para esta porción del proceso sustituyendo los valores de las variables obtenidos en cálculos previos e incluyendo la velocidad necesaria de transferencia de calor al aire en el precalentador en su marcado. Use las velocidades de flujo molar y las fracciones molares al marcar las corrientes de gas.

(c) Lleve a cabo el análisis de grados de libertad del proceso y verifique que dispone de suficiente información para determinar todas las velocidades de flujo desconocidas de las corrientes y las fracciones molares (aire) y másicas (resina húmeda) de los componentes, la temperatura del aire que entra al secador y el calor transferido al aire en el horno. Escriba en orden las ecuaciones que resolvería para determinar las variables desconocidas, encerrando en un círculo la variable que despejaría de cada ecuación. Emplee como referencias para los cálculos de entalpia CPVC sólido a 80°C, el agua líquida a 0°C y el aire seco a 110°C (todos a 1 atm), desprecie la contribución del cloruro de sodio al balance de energía, use las tablas para determinar las presiones de vapor y el calor de vaporización del agua y utilice las siguientes capacidades caloríficas: CPVC(s), 1.88 kJ/(kg·°C); aire seco, 29.2 kJ/(kmol·°C); H_2O(l), 4.2 kJ/(kg·°C); H_2O(v), 34.0 kJ/(kmol·°C). No haga los cálculos en este inciso.

(d) Resuelva las ecuaciones del inciso (c) para determinar las velocidades de flujo desconocidas de las corrientes, las fracciones de los componentes y la temperatura del aire que entra al secador, y la velocidad de transferencia de calor al aire del horno (kW).

12.28. En el horno de aire del secador, un gas natural que contiene 92.5 mol% de metano, 4.8% de etano y el resto de propano se quema con 20% de aire en exceso. El combustible entra al horno a 25°C y el aire a 27°C, 1 atm y 60% de humedad relativa. Casi todo el combustible se consume, y el gas de combustión contiene una cantidad despreciable de monóxido de carbono. Se transfiere calor de los productos calientes de la combustión a través de la pared del horno hacia el aire del secador. Los productos de combustión salen del horno a 250°C. Calcule la velocidad de alimentación de combustible (kg/h) necesaria para lograr la velocidad de calentamiento calculada en el problema 12.27(d). (*Sugerencia:* suponga una alimentación de combustible de 100 mol/s, calcule la transferencia de energía correspondiente a esta base de cálculo, y luego ajuste la escala de los resultados para determinar la velocidad real de alimentación de combustible.)

12.29. Tras varios años de investigación, la compañía desarrolló un nuevo grado de CPVC que contiene 70.0% de cloro por peso. La elevada temperatura de ablandamiento y la incombustibilidad del nuevo material lo hacen adecuado para gabinetes de computadora y otros productos con potencial comercial. El departamento de ingeniería de la planta determinó que es posible fabricar ambos grados de CPVC, el antiguo y el nuevo, procesando la misma cantidad total de PVC al año. El problema es determinar si la

producción del CPVC con 70% de Cl se justifica en el aspecto económico, y, de ser así, la fracción de operación anual que debe dedicarse a producir cada grado.

En la actualidad el PVC cuesta 0.70 dls/kg y el cloro cuesta 0.15 dls/kg. El CPVC con 67% de Cl se vende a 2.50 dls/kg, y el CPVC con 70% de Cl puede venderse a 2.90 dls/kg. Los costos de manufactura de ambos productos (incluyendo costos por mantenimiento y reemplazo del equipo, personal, servicios y mercadotecnia, pero sin incluir los del PVC y el cloro) están dados por las siguientes funciones:

$$C_{67}(\$/\text{kg } 67\% \text{ Cl CPVC}) = 1.80 - (6.0 \times 10^{-8})M_{67}$$

$$C_{70}(\$/\text{kg } 70\% \text{ Cl CPVC}) = 1.85 - (5.0 \times 10^{-8})M_{70} + (4.0 \times 10^{-14})(M_{70})^2$$

donde M_{67} (kg) y M_{70} (kg)son las masas de cada producto. El segundo término de cada función expresa el hecho de que algunos costos de manufactura (como los salarios) son independientes, hasta cierto punto, de la cantidad de producto obtenida, y por tanto el costo por kilogramo de producto (C) disminuye al aumentar la cantidad de producto fabricado (M). El tercer término de la segunda función es una penalización por generar demasiado del nuevo producto, y refleja el costo de la publicidad adicional, volver a capacitar al personal de ventas y el soporte técnico adicional. (Se espera que los costos adicionales desaparezcan en unos tres años.)

(a) El PVC contiene 38.4% por peso de carbono y 56.8% por peso de cloro; el CPVC con 67% de Cl contiene 29.4% por peso de carbono y 67.6% por peso de cloro; el CPVC con 70.0% por peso de Cl contiene 27.4% por peso de carbono y 70.0% por peso de cloro. Calcule el consumo total de cloro (kg/año) necesario para producir cada grado de CPVC.

(b) Sea X igual a la fracción del año de 300 días en el cual se produce CPVC con 67% de Cl y $(1 - X)$ la fracción en la cual se produce CPVC con 70% de Cl. Derive una expresión para la ganancia anual bruta [$P(X)$ = ingresos por ventas − costo de la materia prima − costo de manufactura], suponiendo que todo el CPVC producido puede venderse. Después, determine el valor óptimo de X (el que maximiza P) y el porcentaje de incremento correspondiente de P respecto de las utilidades obtenidas si sólo se produce CPVC con 67% de Cl.

(c) Hay otra complicación. Si la planta produce el nuevo material durante más de 30% del año, no habrá suficiente polímero del 67% de Cl para venderlo a los clientes actuales. Mercadotecnia podría asignar una cantidad reducida de producto a todos los clientes (de modo que obtuvieran un porcentaje fijo de la cantidad que recibían en el pasado), pero la compañía se arriesgaría a perder sus clientes más grandes. Como alternativa, la empresa podría continuar surtiendo a sus clientes mayores y dejar de vender el material de 67% a los clientes pequeños. Por desgracia, la mayoría de los clientes pequeños han optimizado sus procesos para emplear este polímero, y el costo de adaptar sus procesos a un polímero distinto podría ser lo bastante alto como para arruinar sus negocios. Discuta ésta y otras opciones disponibles para la compañía, y haga una recomendación explicando su razonamiento.

Capítulo 13

Reformación por vapor del gas natural y síntesis subsecuente de metanol[1]

La capacidad industrial para la producción mundial de metanol en 1994 era de 2.42×10^7 toneladas métricas al año,[2] de las cuales cerca de 85% se empleaba como materia prima en la producción de otras sustancias químicas o como solvente.[3] El metanol se usa como materia prima en la fabricación de formaldehido, ácido acético, éter metil *ter*-butílico (MTBE), tereftalato de dimetilo, cloruro de metilo, metilaminas y muchos otros compuestos. También puede utilizarse como combustible no contaminante.

Los procesos para la manufactura del metanol han evolucionado con el tiempo y la historia proporciona una perspectiva informativa sobre la relación entre el mejoramiento de la tecnología y la economía de los negocios químicos.[4] Durante el siglo XIX y a comienzos del XX, la forma principal para producir metanol era la destilación en seco de la madera, por lo cual aún suele llamarse *alcohol de madera*. En 1913, BASF sintetizó metanol con éxito haciendo reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno sobre un catalizador de cromito de zinc a altas temperaturas y presiones elevadas (320°C a 450°C; 25 a 35 MPa). En ese punto, la industria cambió de manera abrupta del uso de las tecnologías basadas en madera a aquellas basadas en un catalizador, empleando como materia prima el **gas de síntesis** (esto es, una mezcla de CO, CO_2 y H_2). Esta revolución en la tecnología del proceso redujo en forma dramática el costo de producción del metanol y los volúmenes de producción aumentaron en gran medida.

En 1966, ICI comercializó un proceso para metanol que empleaba un catalizador de cobre-óxido de zinc mucho más activo. Aunque la actividad de este catalizador es más sensible a las impurezas (envenenamiento), la tecnología a base de cobre-óxido de zinc usa temperaturas y presiones más moderadas (200° a 300°C; 5 a 10 MPa) que la del cromito de zinc, lo cual reduce de manera importante los costos de manufactura. Hoy en día, muchos productores ofrecen el catalizador de cobre-óxido de zinc y dicha tecnología predomina en la industria mundial del metanol.

Hay tres tipos distintos de reactores adiabáticos y no adiabáticos para la síntesis industrial de metanol. Algunos son de tubos y coraza y están diseñados para retirar el calor producido del lado de la reacción (en los tubos) hirviendo agua del lado de la coraza. Otros emplean el lado de dicha coraza para la reacción, y el de los tubos para precalentar la alimentación. En el reactor estilo amortiguador, en el que se centra este capítulo, el gas de síntesis reacciona en lechos catalíticos adiabáticos sucesivos. En cada lecho catalítico, las reacciones químicas exotérmicas aumentan la temperatura de los gases del reactor entre 40° y 90°C. Entre los lechos se inyecta alimentación fresca a menor temperatura, la cual se mezcla con los gases calientes del reactor. Esta forma de enfriamiento por contacto directo se usa para controlar la temperatura en los lechos de reacción, protegiendo el catalizador y limitando la formación de subproductos. Sin importar el estilo del reactor, las conversiones de CO y CO_2 en un paso son moderadas (por ejemplo, de 30 a 70%).

[1] Preparado por Ronald W. Rousseau y Brian Keyes, Celanese Ltd., Corpus Christi, TX.

[2] *Chemical Marketing Reporter*, p. 3.

[3] E. Fiedler, G. Grossman, B. Kersebohm, G. Weiss, y C. Witte, "Metanol", en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5a. edición, vol. A 16, Wiley-VCH, Nueva York, p. 465.

[4] R. J. Hawkins, R. J. Kane, W. E. Slinkard y J. L. Trumbley, "Metanol", en *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, J. J. McKetta y W. A. Cunningham, eds., vol. 29, Marcel Dekker, Nueva York, p. 418.

Por lo general, las plantas de metanol son muy grandes. La razón de esto se basa en diversos factores, incluyendo la reducción en los costos capitales por unidad de producto al aumentar la capacidad de la planta. (Vea, por ejemplo, R. H. Perry y D. Green, *Manual de Perry*, pp. 9-63ss.) Una planta moderna de metanol puede producir de 3×10^5 a 8×10^5 Tm anuales de metanol de grado-especificación (> 99.85% por peso de metanol), y el gas de síntesis a partir del cual se genera el metanol puede derivarse de numerosas materias primas, incluyendo gas natural, residuos de petróleo, carbón y nafta. Casi 70% del metanol producido en el mundo se obtiene del gas natural[5] y, por tanto, describimos este proceso a continuación.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Las figuras 13.1 a 13.4 son diagramas de flujo marcados de manera incompleta para todo el proceso y versiones simplificadas de las unidades del reformador, de recuperación de calor y compresión, y del bucle convertidor. La siguiente es una descripción del proceso, que incluye detalles que pueden agregarse a los diagramas de flujo del proceso y/o las unidades.

Reformador

Una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono se produce mediante **reformación por vapor**, un proceso donde se mezclan gas natural y vapor, y se hacen reaccionar en un **reformador** que funciona a 1.6 MPa. Se puede considerar que el gas natural consta en forma casi exclusiva de metano (CH_4), aunque puede contener otros compuestos en bajas concentraciones. En este proceso se alimentan vapor y gas natural al reformador en proporción de 3.0 moles de vapor por mol de metano. El reformador consta de un conjunto de tubos verticales llenos de catalizador cerámico impregnado con níquel. Las hileras de estos tubos se localizan dentro de una caja de fuego aislada, donde se calientan por la combustión del gas natural.

El gas natural y el vapor que se mezclan para convertirse en la alimentación al reformador, entran al proceso a 30°C y 210°C, respectivamente. La mezcla se precalienta a 450°C con el gas de escape de la caja de fuego, y se introduce al reformador a través de un cabezal que distribuye la mezcla de manera equitativa entre los tubos reformadores paralelos. Se llevan a cabo dos reacciones clave: la propia **reacción de reformación por vapor**,

$$CH_4 + H_2O(g) \rightleftharpoons CO + 3\,H_2 \tag{13.1}$$

y la **reacción de desplazamiento agua-gas**,

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \tag{13.2}$$

El gas que se produce sale del reformador a 855°C y 1.6 MPa.

La eficiencia energética de la reformación por vapor se mejora mediante la recuperación del calor del gas de escape del quemador, que sale de la caja de fuego a 960°C. El gas de escape se enfría en una serie de operaciones de intercambio de calor, que precalientan las corrientes de alimentación al reformador hasta 450°C, produciendo vapor sobrecalentado a 4.8 MPa y 100°C de sobrecalentamiento a partir del agua de alimentación de la caldera a 30°C, y precalientan el aire de combustión a 300°C. El vapor

[5] L. W. Wade, R. B. Gengelback, J. L. Trumbley y W. L. Hallbauer, "Metanol", en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a. edición, vol. 15, Wiley, Nueva York, p. 398.

Vapor sobrecalentado
Vapor
Gas natural
TAMBOR DE VAPOR
Chimenea
Alimentación de agua a la caldera
ENFRIADOR DE ETAPA INTERMEDIA
Condensado
COMPRESOR DEL GAS DE COMPENSACIÓN (MUG)
TURBINA IMPULSORA
QUEMADORES
SECCIÓN DE COMBUSTIÓN
Aire de combustión a los quemadores
REFORMADOR DE VAPOR
ABANICO
ENFRIADOR DE AGUA
SECCIÓN DE CONVECCIÓN
ATM
CALDERA DE RECUPERACIÓN
ABANICO
ENFRIADORES DE AIRE
Condensado
Recuperación de calor de desecho
Condensado
CONVERTIDOR DE METANOL (ESTILO AMORTIGUADOR)
Condensado
Gas de síntesis
Gas de compensación
COMPRESOR DE RECIRCULACIÓN
Gas recirculado
PIC
Gas de purga
SEPARADOR DE ALTA PRESIÓN
CICLO CONVERTIDOR
Extremos ligeros
Vapor (para arrancar)
Recuperación de calor de desecho
Metanol
A.E.
CONDENSADOR DE METANOL
COLUMNA DE EXTREMOS LIGEROS
COLUMNA DE EXTREMOS PESADOS
Agua de desecho

Figura 13.1 Diagrama de flujo para el proceso global de síntesis de metanol.

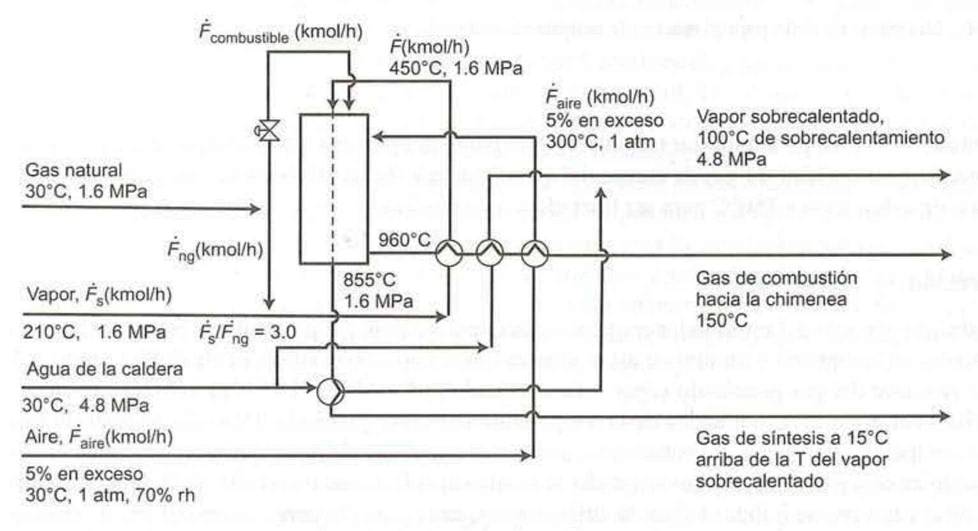


Figura 13.2 Diagrama esquemático detallado del reformador.

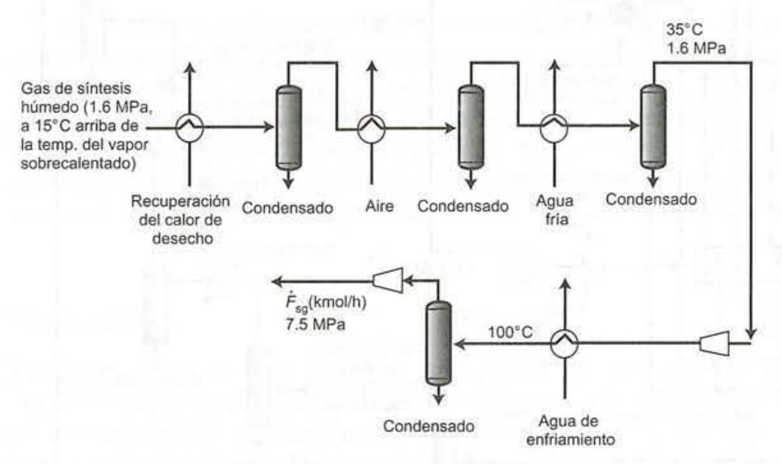


Figura 13.3 Diagrama de flujo para la recuperación de calor y la compresora del gas de compensación.

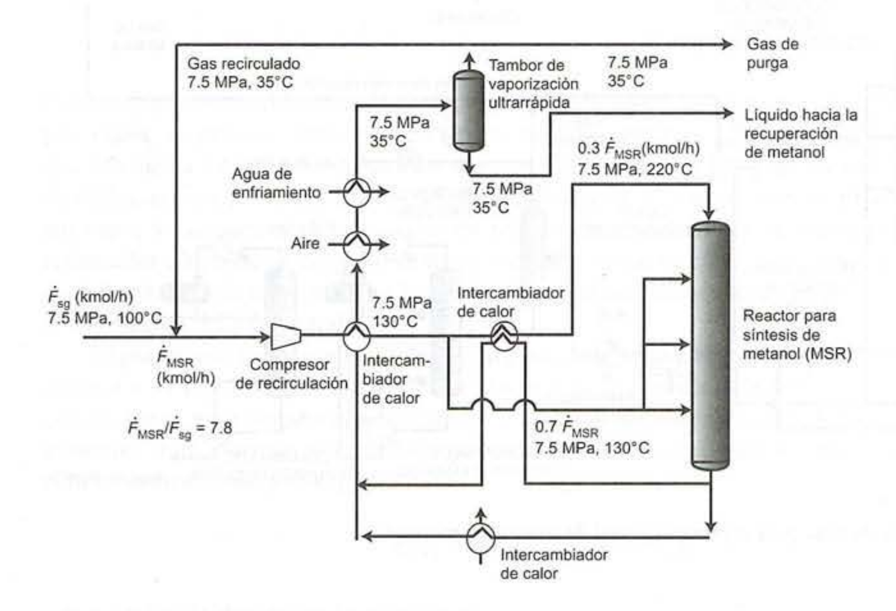


Figura 13.4 Diagrama de flujo para el reactor de síntesis de metanol.

sobrecalentado se emplea para impulsar turbinas en otro punto del proceso o puede exportarse, por ejemplo, para generar electricidad. El gas de escape del quemador sale de las unidades de recuperación de calor y entra a una chimenea a 150°C para ser liberado a la atmósfera.

Recuperación de calor y compresión

El gas producido que sale del reformador contiene agua que debe retirarse para reducir la cantidad de gas que será necesario comprimir y minimizar así el impacto en la conversión subsecuente de CO a metanol. El calor se remueve del gas generando vapor sobrecalentado (a 4.8 MPa y 100°C de sobrecalentamiento), y enfriando el gas a 15°C por arriba de la temperatura del vapor generado. Después, se realizan tres pasos para recuperar calor y, por concomitancia, reducir el contenido de agua: primero, se recupera calor para usarlo en otra parte del proceso; segundo, se realiza el enfriamiento con aire ambiental en un enfriador de aire; y tercero, se utiliza el agua de enfriamiento para reducir la temperatura del gas de síntesis a 35°C. El agua condensada se separa del gas en cada uno de estos pasos y se recolecta en un tambor de

condensado. Ahora que gran parte del agua se ha eliminado, el producto puede llamarse, en forma adecuada, **gas de síntesis**.

El compresor del gas de compensación (MUG, por sus siglas en inglés) incrementa la presión del gas de síntesis de 1.6 MPa a 7.5 MPa en dos etapas, para que pueda inyectarse en un **ciclo convertidor**. Entre las etapas del compresor se emplea agua de enfriamiento para reducir la temperatura del gas a 100°C y eliminar cualquier condensado que se forme. El gas de síntesis comprimido se introduce a un ciclo convertidor, en donde se combina con el gas recirculado.

Ciclo convertidor

El ciclo convertidor consta de un compresor de recirculación, cuyo fin principal es suministrar la cabeza de presión necesaria para que el gas fluya por el sistema, el reactor de síntesis de metanol (MSR, por sus siglas en inglés), cambiadores de calor, un condensador de metanol y un separador gas-líquido (tambor de vaporización ultrarrápida). La mezcla que se transformará en alimentación para el MSR consta de gas fresco de síntesis. Una vez que se mezclan estos gases, la mezcla fluye a través del compresor de recirculación y luego se calienta a 130°C mediante la corriente de un producto enfriado en parte que sale del MSR. (El enfriamiento parcial se describe más adelante.) La compresora de recirculación tiene el tamaño adecuado para desplazar la corriente de circulación a una velocidad 7.8 veces mayor que aquella a la cual se alimenta el gas de síntesis fresco al ciclo convertidor. La combinación recirculación-mezcla fresca de alimentación que sale del intercambiador de calor después del compresor se divide en dos corrientes: una, con 30% de la mezcla, se envía a otro intercambiador de calor donde su temperatura se eleva a 220°C por una fracción del vapor producido en el MSR, y después se inyecta a la primera etapa del MSR; el otro 70%, que aún está a 130°C, se inyecta en diversos puntos a lo largo del MSR.

Las reacciones clave que ocurren en el MSR son:

$$CO + 2\ H_2 \rightleftharpoons CH_3OH(g) \quad \textbf{(13.3)}$$

$$CO_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons CH_3OH(g) + H_2O(g) \quad \textbf{(13.4)}$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O(g) \quad \textbf{(13.5)}$$

Observe que la reacción de la ecuación 13.5 es el inverso de la reacción de desplazamiento agua-gas, ecuación 13.2.

El gas producido que sale del MSR se enfría parcialmente dividiéndolo en dos corrientes, cada una de las cuales atraviesa un intercambiador de calor antes de recombinarse; una se emplea para calentar a 220°C la corriente de alimentación de la primera etapa del MSR, y la otra pasa a través de una unidad de recuperación de calor de desecho. La corriente recombinada del producto se enfría aún más en un intercambiador de enfriamiento por aire antes de ser llevada a 35°C con agua de enfriamiento. A 35°C un líquido constituido por metanol condensado y gases disueltos se separa de la corriente de gas y se envía a una unidad de purificación de metanol. Los gases sin condensar se dividen y una porción se purga del sistema, y el resto forma el gas de recirculación que se mezcla con gas de síntesis fresco, para formar la alimentación al compresor de recirculación.

Después de recuperar el metanol crudo condensado en el separador de alta presión, éste se envía a una columna de purificación de metanol. Lo típico es que la purificación del metanol requiera dos columnas, una para retirar los extremos ligeros (sobre todo subproductos generados en el reactor de síntesis de metanol como éter dimetílico y gases disueltos), y otra para separar el metanol y el agua y cualquier otro subproducto con volatilidad inferior a la del metanol. Se recupera metanol grado especificación (que contiene más de 99.85% por peso de metanol) como producto del domo de la columna de extremos pesados y se envía para su almacenamiento.

PROBLEMAS

Su compañía está considerando adquirir una planta que emplea la tecnología antes descrita. La empresa a la cual es posible que se haga la compra indica que la planta produce 4.3×10^5 Tm anuales de metanol grado especificación. Suponga que la planta opera 350 días al año.

Le pidieron que realice un análisis que será la clave para determinar el precio que se ofrecerá por la planta. Los objetivos más importantes para completar la asignación son:

- Cuantificar las velocidades de flujo y las composiciones de las corrientes del proceso.
- Determinar los requerimientos de energía y materia prima.

El equipo que negocia la adquisición formuló los siguientes problemas en las sesiones, y deben ser útiles para realizar su tarea. Están ordenados según el avance del proceso (es decir, desde el reformador hasta la separación y purificación del metanol). A medida que estructure sus esfuerzos de trabajo, quizá pueda resolver o por lo menos plantear procedimientos de solución para los problemas al final de la secuencia, al mismo tiempo que desarrolla las destrezas necesarias para resolver los problemas iniciales.

13.1. La manera más simple de describir el objetivo del proceso es la conversión de metano y agua en metanol e hidrógeno, y la posterior purificación del metanol, para que cumpla con las especificaciones. La estequiometría del proceso general está dada por la siguiente relación:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CH_3OH + H_2$$

A partir de ella, estime las velocidades de alimentación de gas natural (kmol/h, SCMM) y vapor (kmol/h, kg/h) que se alimentan como reactivos (lo contrario del combustible) al reformador. (***Nota:*** *En la estimación solicitada, se desprecian la formación de subproductos y la pérdida de monóxido y dióxido de carbono en el vapor de purga.*)

13.2. Cinco por ciento de aire en exceso se usa para la quema del combustible del reformador; se introduce el sistema a 30°C y 70% de humedad relativa. Estime el peso molecular promedio del aire. ¿Por qué difiere del valor de 29 determinado en el ejemplo 3.3-4 aunque la proporción de nitrógeno respecto al oxígeno es la misma? Determine la velocidad de flujo de esta corriente (kmol, m^3) por kmol de gas natural quemado.

13.3. ¿Cuáles son las composiciones (fracciones molar y másica) y las velocidades de flujo volumétrico (m^3/kmol de CH_4 alimentado a los quemadores) (a) del gas efluente de los quemadores del reformador, y (b) del gas que entra a la chimenea? ¿Cuál es su gravedad específica en relación con el aire ambiental (30°C, 1 atm, 70% humedad relativa) del gas de combustión al entrar a la chimenea? ¿Por qué es importante esta cantidad para el diseño de dicha chimenea? ¿Por qué podría haber un límite inferior para la temperatura a la cual se puede enfriar el gas antes de introducirlo a la chimenea?

Use una velocidad de alimentación de metano al reformador de 1600 kmol/h como base para los cálculos subsecuentes. Una vez terminados, ajuste la escala de los resultados basándose en la velocidad de producción requerida para el metanol grado especificación.

13.4. El principal objetivo del reformador es convertir metano y agua en monóxido de carbono e hidrógeno (ecuación 13.1). El equilibrio químico limita el grado de avance de esta reacción.[6]

$$K_{p_{13.1}} = \frac{y_{CO}y_{H_2}^3}{y_{CH_4}y_{H_2O}} P^2 \qquad \textbf{(13.6)}$$

donde

$$\log_{10} K_{p_{13.1}} = -\frac{11,769}{T(\text{K})} + 13.1927 \qquad \textbf{(13.7)}$$

El subíndice 13.1 se refiere a la reacción de reformación por vapor (ecuación 13.1), y_i es la fracción molar de la especie i, P es la presión del sistema (atm), y T es su temperatura (K).

(a) Si la ecuación 13.1 fuese la única reacción que ocurriera en el reformador, estime la composición del gas producido que saldría del reformador y la transformación de CH_4, asumiendo que la corriente de producto ha alcanzado el equilibrio químico a 855°C y 1.6 MPa. ¿Cuál sería la velocidad total de flujo de esta corriente (kmol/h, kg/h)?

(b) Se especifica que la proporción molar de vapor respecto al metano que se alimenta al reformador es 3.0, mientras que la proporción estequiométrica para la reacción de reformación (ecuación 13.1) es 1 mol de agua por mol de metano. Estime la conversión de metano para las proporciones de alimentación de vapor-metano 1:2 y 2:1, y compárelas con la conversión del inciso (a). Con base en sus resultados, explique en sus propias palabras por qué piensa que se eligió la proporción de 3 moles de vapor por mol de metano para el proceso.

[6] P. L. Morse, *Hydrocarbon Processing*, **52**(1):113.

13.5. Como se señala en la descripción del proceso, la reacción de desplazamiento agua-gas (ecuación 13.2) ocurre en el reformador junto con la reacción de reformación (ecuación 13.1). También está controlada por el equilibrio químico

$$K_{p_{13.2}} = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \quad \textbf{(13.8)}$$

$$\log_{10} K_{p_{13.2}} = \frac{1197.8}{T(\mathrm{K})} - 1.6485 \quad \textbf{(13.9)}$$

donde la nomenclatura es análoga a la del problema anterior.

(a) Tomando en cuenta que se producen las reacciones dadas por las dos ecuaciones 13.1 y 13.2, estime la composición del gas producido que sale del reformador y la conversión de CH_4, suponiendo que la corriente de producto que sale del reformador ha alcanzado el equilibrio químico a 855°C y 1.6 MPa. ¿Cuál es la velocidad total de flujo de esta corriente en kmol/h y kg/h? ¿Qué efecto tiene la reacción de desplazamiento agua-gas sobre la producción de CO en las condiciones del reformador?

(b) La proporción de CO respecto al H_2 puede ser una variable importante en el uso eficiente de la materia prima. En este caso de estudio, se especificó una proporción molar de vapor-metano de 3:1 en las corrientes de alimentación. Determine cómo afecta esta proporción de alimentación la proporción de CO respecto al H_2 en el producto del reformador, suponiendo que los productos de reacción están en equilibrio químico a 855°C y 1.6 MPa.

13.6. Demuestre en forma cuantitativa que las temperaturas elevadas y las presiones bajas favorecen la formación de CO y H_2 en el reformador. Para ello calcule y después grafique las velocidades de producción (kmol/kmol de CH_4 alimentado) de CO y H_2 en la corriente de producto del reformador en el rango de temperaturas de 750°C a 950°C a 1.2, 1.6 y 2.0 MPa. Más aún, construya gráficas mostrando el efecto de la temperatura y la presión sobre la selectividad (definida como kmol de CO formados por kmol de CO_2 formados) en el mismo rango de condiciones. Asumiendo que sus resultados apoyen la hipótesis de que las altas temperaturas y las bajas presiones favorecen la formación de CO y H_2, especule sobre por qué la temperatura y presión tienen los valores que se especifican en la descripción del proceso (855°C y 1.6 MPa), en vez de una temperatura mayor y una presión menor.

13.7. El gas producido en el reformador sale a 855°C.

(a) Utilice la velocidad de flujo del gas producido que se determinó en el problema 13.5 y calcule la velocidad (kJ/h) a la cual debe transferirse calor de los gases de combustión a los que fluyen por el interior de los tubos del reformador.

(b) ¿Cuál es la velocidad de flujo de gas natural necesaria (kmol/h y SCMM) a los quemadores del reformador? Suponga que el gas natural se quema en su totalidad en la caja de fuego del reformador y que los gases de combustión salen de esta caja a 960°C.

(c) La **eficiencia térmica** de la caja de fuego puede definirse como el porcentaje del valor inferior de calentamiento del combustible transferido a los gases del reformador. Estime el valor inferior de calentamiento del metano y, suponiendo que los gases de combustión salen de la caja de fuego a 960°C, la eficiencia térmica correspondiente de la misma.

13.8. La longitud de la tubería que se calienta en el reformador es 10 m y el diámetro externo de los tubos es 10.5 cm. Si la velocidad de transferencia de calor $\dot{Q}$ de los gases de combustión en la caja de fuego a los gases del reformador se lograse por entero mediante la convección,[7] se aplicaría la siguiente ecuación:

$$\dot{Q} = U_0 A_0 \, \Delta T_{lm}$$

donde U_0 es el **coeficiente de transferencia de calor** total basado en el área de superficie externa de los tubos del reformador en la caja de fuego, A_0 es el área de superficie externa total de los tubos y ΔT_{lm} es la diferencia promedio entre las temperaturas de la fuente de calor (gases de combustión) y el foso de calor (gases de reacción del reformador):

$$\Delta T_{lm} = \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)}$$

donde ΔT_1 y ΔT_2 son diferencias de temperatura entre el gas del reformador y el de combustión en la entrada y la salida de la caja de fuego. Si se asume que los gases de combustión tienen una temperatura

[7] La **convección** es un mecanismo de transferencia de calor que implica el desplazamiento en masa del fluido a temperatura elevada hacia una región de menor temperatura.

constante en la caja de fuego de 960°C (es decir, están mezclados a la perfección) y $U_0 \approx 50$ Btu/(°F·ft²·h),[8] ¿cuántos tubos se requieren en la caja de fuego? De hecho, una fracción considerable de calor se transfiere a los tubos por un mecanismo distinto a la convección. ¿Qué mecanismo es ese? (*Sugerencia:* Piense en su experiencia al estar cerca de una flama asociada con la combustión del gas natural.) ¿Qué significa la consideración de este mecanismo adicional en términos del número de tubos necesarios para la caja de fuego?

13.9. Se dispone de los datos de operación para el último periodo operativo de la planta. Durante el mismo, los operadores determinaron la composición del gas producido en el reformador muestreando la corriente de gas producido y analizándola en un cromatógrafo de gases. Se determinaron las velocidades totales de flujo de las corrientes de alimentación del metano y el vapor y de la corriente de producto mediante flujómetros calibrados. Los datos obtenidos indican que la corriente que sale del reformador está a 900°C y 1.6 MPa.

(a) Las velocidades de flujo de los componentes que aparecen en la siguiente tabla se calcularon a partir de las composiciones y velocidades de flujo medidas. Suponiendo que la temperatura, presión, velocidad de flujo y las medidas de composición sean exactas, diga si el gas producido alcanzó el equilibrio.

(b) Si los cálculos del inciso (a) no concuerdan con el hecho de que el gas producido esté en equilibrio, dé por lo menos dos razones posibles y sugiera pasos mediante los cuales puede probar sus hipótesis.

Componente	Entrada (kmol/h)	Salida (kmol/h)
Metano (CH_4)	1600.0	203.6
Dióxido de carbono (CO_2)	0.0	500.0
Monóxido de carbono (CO)	0.0	896.4
Hidrógeno (H_2)	0.0	4689.2
Agua (H_2O)	4800.0	2903.6

13.10. La generación de vapor a partir del calor producido en el reformador es esencial para la viabilidad económica de esta operación de energía intensiva.

(a) ¿A qué velocidad (kg/h) se genera vapor sobrecalentado a 4.8 MPa y 100°C de sobrecalentamiento, al recuperar el calor de los gases de combustión del reformador? El vapor sobrecalentado se forma a partir del agua de alimentación de una caldera a 30°C y 4.8 MPa.

(b) ¿Cuánto vapor sobrecalentado (a 100°C de sobrecalentamiento y 4.8 MPa) adicional se produce al enfriar gas de síntesis caliente que sale del reformador?

(c) Las especificaciones del proceso indican que el gas de síntesis caliente debe enfriarse en el generador de vapor a 15°C por arriba de la temperatura del vapor sobrecalentado en la caldera de recuperación. Indique una ventaja y una desventaja de modificar esta especificación para que el gas de síntesis se enfríe hasta tener una diferencia de 5°C respecto al vapor generado.

13.11. Suponga que CO, CO_2, H_2 y CH_4 son insolubles en agua líquida.

(a) Determine la temperatura de punto de rocío del gas producido en el reformador a 1.6 MPa.

(b) ¿Cuál es la composición de la corriente de gas después de que el gas del reformador se enfría y equilibra a 1.6 MPa y 35°C? ¿A qué velocidad (kg/h) se retiró el agua de la corriente?

(c) Suponga que un tercio de la eliminación total de agua que se determinó en el inciso (b) ocurre en cada unidad (recuperación de calor de desecho, enfriador de aire, enfriador de agua) de las que preceden al compresor de gas de compensación. Estime las temperaturas de las corrientes gaseosa y líquida que salen de cada tambor de recuperación de condensado en esta parte del proceso. ¿A qué velocidad se elimina calor (kJ/h) en las unidades de recuperación, enfriamiento de aire y enfriamiento de agua? Especule sobre por qué la eliminación de calor se realiza por etapas; en otras palabras, ¿por qué no usar sólo aire o agua de enfriamiento para reducir la temperatura?

13.12. Cada etapa de compresión en la unidad de compresión MUG funciona de manera adiabática. Si supone comportamiento ideal del gas, la temperatura de este último al salir de cada etapa del compresor (T_{salida}) está dada por la expresión:

$$T_{salida} = T_{entrada}\left(\frac{P_{salida}}{P_{entrada}}\right)^{(k-1)/k}$$

[8] Reconocemos que en este caso se introdujeron unidades del sistema americano de ingeniería, pero muchas referencias comunes aún presentan los parámetros de proceso en este tipo de unidades.

donde T_{salida} y $T_{entrada}$ son temperaturas absolutas, P_{salida} y $P_{entrada}$ son presiones absolutas, y k es $C_p/C_v \approx 1.4$. La proporción entre las presiones de salida y entrada es la misma en cada etapa del compresor. Determine si se condensa agua al ir enfriando al gas de síntesis entre las etapas del compresor de gas. ¿A qué velocidad se retira calor entre las etapas del compresor? ¿Cuál es la composición (fracciones molares) y la velocidad de flujo (en kmol/h y m^3/min) del gas de síntesis cuando entra al ciclo convertidor?

13.13. Con el fin de analizar los efectos de la recirculación en la economía del proceso, considere una variación respecto al diagrama del flujo del proceso, que lleva gas de síntesis que sale del compresor MUG directamente al MSR. Suponga que el gas de síntesis que se alimenta al MSR contiene 5 mol % de metano, 25% de CO, 5% de CO_2 y lo demás de hidrógeno, y que la corriente de producto que sale del MSR está a 250°C y 7.5 MPa. Asimismo, por el momento, desprecie todas las reacciones en el MSR, excepto la que da la ecuación 13.3 gobernada por la siguiente relación de equilibrio:

$$K_{\alpha_{13.3}} = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{CO}y_{H_2}^2}\frac{K_{\phi_{13.3}}}{P^2} \quad \textbf{(13.10)}$$

donde

$$K_{\alpha_{13.3}} = \exp\left(21.225 + \frac{9143.6}{T} - 7.492 \ln T + 4.076\times10^{-3}T - 7.161\times10^{-8}T^2\right) \quad \textbf{(13.11)}$$

T es la temperatura en K, P es la presión en atm y $K_{\phi_{13.3}}$ es un término que explica las desviaciones respecto al comportamiento ideal del gas. Asuma que $K_{\phi_{13.3}} = 1.0$ y determine la composición de la corriente de producto partiendo del MSR y las conversiones (%) del CO y el H_2. Basándose en estos resultados, comente sobre la razón del ciclo de recirculación que se discute en la descripción del proceso.

13.14. Considere de nuevo la configuración modificada del sistema descrita en el problema anterior y estime los efectos de la temperatura y la presión sobre la conversión. Lleve esto a cabo calculando las conversiones de CO y H y la producción de metanol en las siguientes condiciones:

T(°C)	250	250	200	300
P(MPa)	5	10	7.5	7.5

Describa en forma cualitativa los efectos de la presión y la temperatura en la conversión y sugiera motivos para usar los valores intermedios de la descripción del proceso.

13.15. Como se indica en la descripción del proceso, hay tres reacciones primarias en el MSR, que se describen mediante las ecuaciones 13.3, 13.4 y 13.5. Sin embargo, la determinación del equilibrio químico entre las especies H_2, CO, CO_2, H_2O y CH_3OH incluye sólo dos de las tres reacciones porque cada una es la combinación lineal de las otras dos. Cherednichenko[9] da una aproximación para las relaciones de equilibrio en la ecuación 13.3 (vea el problema 13.13) y en la ecuación 13.5:

$$K_{\alpha_{13.5}} = \exp\left(13.148 + \frac{5639.5}{T} - 1.077 \ln T - 5.44\times10^{-4}T + 1.125\times10^{-7}T^2 + \frac{49170}{T^2}\right) \quad \textbf{(13.12)}$$

La constante de equilibrio $K_{\alpha_{13.5}}$ se define por la relación

$$K_{\alpha_{13.5}} = \frac{y_{CO}y_{H_2O}}{y_{CO_2}y_{H_2}}K_{\phi_{13.5}} \quad \textbf{(13.13)}$$

donde T está en Kelvin y $K_{\phi_{13.5}}$ da cuenta del comportamiento no ideal de la fase gaseosa.

(a) Igual que en los problemas 13.13 y 13.14, suponga que el gas de síntesis que sale del compresor MUG se alimenta en forma directa al MSR y que la composición de este gas es 5 mol % de metano, 25% CO, 5% CO_2 y el resto de hidrógeno. La corriente de producto que sale del MSR está a 250°C y 7.5 MPa y puede suponer que $K_{\phi_{13.3}} = K_{\phi_{13.5}} = 1.0$. Vuelva a determinar las conversiones de CO y H_2 con esta configuración del proceso y utilice estos resultados para justificar el ciclo de recirculación.

[9] V. M. Cherednichenko, Dissertation, Karpova, Physico Chemical Institute, Moscú, 1953.

(b) Demuestre que la eliminación de agua del gas producido en el reformador minimiza el impacto de la conversión de CO a metanol, determinando sus efectos sobre las conversiones de CO y H_2 y la selectividad definida por los moles de CH_3OH formados por mol de CO que reacciona si la composición dada de gas de alimentación al MSR del inciso (a) se da en base seca y la propia corriente contiene 5 mol % de agua.

13.16. Una situación frecuente en los datos termodinámicos es que las diferentes fuentes pueden presentar distintas correlaciones para una cantidad dada. Por ejemplo, en este caso de estudio se dan dos expresiones diferentes para la constante de equilibrio de la reacción de desplazamiento agua-gas, las ecuaciones 13.9 y 13.12. ¿En qué porcentaje difieren las conversiones de CO y H_2 y la producción de metanol si, en vez de usar la ecuación 13.12 en el problema 13.15(a), se utiliza la ecuación 13.9? Mencione por lo menos dos razones para las variaciones de la constante de equilibrio del desplazamiento agua-gas en ambas ecuaciones.

13.17. Los valores de $K_{\phi_{13.3}}$ y $K_{\phi_{13.5}}$ pueden desviarse de manera significativa de la unidad; los valores típicos para $K_{\phi_{13.3}}$ abarcan de 0.7 a 0.9 a una presión de 7.5 MPa y las temperaturas típicas del MSR de 200°C a 320°C, mientras que los valores para $K_{\phi_{13.5}}$ van de 0.8 a 0.95. Se pueden obtener estimaciones para $K_{\phi i}$ de una ecuación de estado, pero tales cálculos están fuera del alcance de la presente discusión.[10] Más aún, las alternativas de computación a menudo requieren elegir entre modelos simplificados y otros más realistas, pero complejos. Un caso que ilustra esta situación es la estimación de $K_{\phi_{13.3}}$ y $K_{\phi_{13.5}}$ para su uso en la determinación de las constantes de equilibrio de reacción.

(a) ¿Qué modelo físico se invoca si suponemos que $K_{\phi_{13.3}} = K_{\phi_{13.5}} = 1.0$?

(b) En los cálculos del problema 13.15 se consideró que $K_{\phi_{13.3}}$ y $K_{\phi_{13.5}}$ valían 1.0. Determine la importancia de las suposiciones de gas ideal estimando de nuevo las conversiones de CO y H_2 primero con $K_{\phi_{13.3}} = 0.7$ y $K_{\phi_{13.5}} = 1.0$, después con $K_{\phi_{13.3}} = 1.0$ y $K_{\phi_{13.5}} = 0.8$ y, por último, con $K_{\phi_{13.3}} = 0.7$ y $K_{\phi_{13.5}} = 0.8$.

(c) Partiendo de los incisos anteriores de este problema, ¿cuál sería su decisión (¿y por qué?) respecto de la inclusión de métodos para estimar $K_{\phi_{13.3}}$ y $K_{\phi_{13.5}}$ en el análisis del proceso?

13.18. Necesita examinar diversos métodos para controlar la temperatura en el MSR porque el catalizador es sensible a las altas temperaturas, y se ha reportado que éstas conducen a la generación de subproductos inaceptables. Al realizar el análisis, suponga que el gas que se alimenta al MSR contiene 5 mol % de metano, 25% CO, 5% CO_2 y el resto de hidrógeno, y que el MSR opera a 7.5 MPa. Considere que $K_{\phi_{13.3}} = K_{\phi_{13.5}} = 1.0$.

(a) Determine la temperatura de la corriente que sale del MSR si no se retira calor del reactor (es decir, si funciona de manera adiabática), la conversión del CO es de 45%, la del CO_2 es del 30% y toda la alimentación entra a la parte superior del MSR a 210°C y 7.5 MPa.

(b) ¿Cuánto calor se debe retirar del MSR en el inciso (a) para asegurar que la temperatura no exceda los 250°C? Dé su respuesta en kJ/kmol de alimentación.

(c) Repita los cálculos del inciso (a) si 70% de la alimentación total al MSR entra como corrientes de amortiguación (vea la descripción del proceso) a 130°C y 7.5 MPa, mientras que el resto entra en la parte superior del convertidor a 210°C. Suponga que la presión de salida es 7.5 MPa.

(d) Suponga que 70% de la alimentación al MSR entra como corrientes de amortiguación a 130°C y 7.5 MPa, mientras que el resto de ésta entra a la parte superior del convertidor a 210°C. Determine las conversiones de CO y CO_2 en el equilibrio si el MSR funciona en forma adiabática.

13.19. Explique en términos del principio de Le Châtelier por qué la reformación por vapor se realiza a presiones bajas mientras que la síntesis de metanol se efectúa a presiones de moderadas a altas. Explique por qué la reformación se realiza a altas temperaturas y la síntesis de metanol a temperaturas de bajas a moderadas.

13.20. Haga un análisis del ciclo convertidor determinando la composición y la velocidad de flujo de la corriente de purga usando como base 100 kmol de alimentación que procede del compresor MUG.

(a) Suponga que la alimentación está compuesta por: 3 mol% de metano, 8% de CO_2, 15% de CO y el resto de hidrógeno.

(b) Revise la composición de la alimentación con respecto a la calculada en el problema 13.12. Como se indica en la descripción del proceso, la velocidad de flujo molar de material al MSR es 7.8 veces la velocidad de flujo de la alimentación fresca.

Para simplificar los cálculos, suponga que el líquido que sale del tambor de vaporización ultrarrápida no contiene metano, CO_2, CO ni hidrógeno, y que el gas no contiene agua ni metanol. La conversión

[10] T. Chang, R. W. Rousseau, y P. K. Kilpatrick, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, **25**, 477.

de CO y CO_2 en un paso es de 15% y 10%, respectivamente. Puede ayudarse en sus cálculos suponiendo las velocidades de flujo de los componentes en la corriente de recirculación que se mezcla con el gas fresco de síntesis que entra al ciclo convertidor. En este método la corriente de recirculación se conoce como **corriente de desgarre**, y requerirá una solución iterativa para determinar los valores solicitados. Estos cálculos se realizan con facilidad mediante un programa de simulación del tipo descrito en el capítulo 10. Asimismo, puede escribir su propio programa u hoja de cálculo para obtener los resultados deseados. Si desarrolla una hoja de cálculo para hacer los cálculos, puede ser suficiente la sustitución directa de los valores calculados para las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de desgarre para realizar nuevas estimaciones (éste es el método de sustitución sucesiva que describe el apéndice A.2).

13.21. La corriente de purga puede usarse para reemplazar una porción del metano que se quema en el reformador. Suponiendo que el gas de purga está a 35°C y que se alimenta de manera directa a los quemadores del reformador con 5% de aire en exceso a 300°C, ¿cuánto calor liberarían 100 kmol de gas de purga? Estime el ahorro (dólares por kmol de gas de purga) si se utilizara la corriente de purga como combustible en vez de gas natural. (Tome 3 dólares por millón de Btu como el costo aproximado del gas natural.)

13.22. ¿Cuánto calor se debe retirar para enfriar los productos de reacción del MSR a 35°C? Exprese su respuesta en kJ/mol de los productos de reacción del MSR.

13.23. El líquido que sale del tanque de vaporización ultrarrápida del ciclo convertidor se alimenta a una columna de destilación, donde se produce metanol grado especificación. La columna está diseñada para recuperar 95% del metanol en la corriente del domo que contiene 99.85% por peso de metanol. El alcohol restante y el agua salen de la columna de destilación en la corriente del fondo. Estime las velocidades de flujo de las corrientes del domo y del fondo (kmol/h y kg/h) y la composición (fracciones molares) de la corriente del fondo.

13.24. Ajuste la escala de los resultados de sus cálculos en los problemas 13.5(a); 13.7(a),(b); 13.10(a),(b); 13.20(b); 13.22 y 13.23 para que las cantidades que se solicitan en cada uno correspondan a la velocidad de producción especificada de metanol.

Problemas y temas adicionales

13.25. Relaje las suposiciones acerca de la división de componentes en el tanque de vaporización ultrarrápida, incorporando la siguiente información en sus cálculos. Utilizando todas las demás condiciones del problema 13.20, recalcule la composición y la velocidad de flujo de la corriente de purga. Se tienen los siguientes valores para K en el separador de alta presión (y_i/x_i):

Componente	CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O	CH_3OH
K	29.8	5.12	39.9	86.3	2.85×10^{-3}	6.80×10^{-3}

13.26. El ciclo convertidor es un generador neto de energía (¿por qué?) y la utilización adecuada de esa energía mejora la economía del proceso. Suponiendo que el gas de compensación está a 100°C y que el gas de purga y el metanol crudo están a 35°C, ¿cuál será la velocidad neta de la energía liberada en el ciclo convertidor en el problema 13.20? Como el compresor de recirculación sólo sirve para desplazar el gas de recirculación, puede despreciar la entrada de trabajo desde esta unidad. Suponga comportamiento ideal del gas.

Capítulo 14

Uso del lodo de piedra caliza en el lavado para separar el dióxido de azufre de los gases de combustión en plantas de energía[1]

La protección del ambiente a través del desarrollo de procesos que produzcan un impacto ecológico mínimo es una de las responsabilidades más importantes que actualmente enfrentan los ingenieros químicos. Más aún, con frecuencia es necesario aplicar los principios de ingeniería química para remediar los diversos problemas ambientales existentes. En este capítulo examinamos una situación en la cual se diseña una planta de energía que funciona con carbón, de manera que se minimiza su impacto sobre el ambiente.

El carbón es una fuente de energía abundante y práctica, y puede ser fuente de materias primas que se usan para fabricar productos químicos. El carbón se encuentra en diversas formas,[2] y la aplicación que se le da a cada una a menudo depende de su disponibilidad en la región. El carbono es el constituyente que predomina en el carbón. Sin embargo, también contiene muchos otros elementos, incluyendo metales, compuestos nitrogenados y azufre, además de materia hidrocarbonada volátil que puede quemarse para producir calor, agua y dióxido de carbono (CO_2).

El carbón se quema en diversas plantas de producción de energía para generar electricidad. Si los gases de chimenea de los hornos que funcionan con carbón no se tratan antes de ser liberados a la atmósfera, se produce contaminación ambiental significativa. Los gases sin tratar contienen hollín (partículas finas de carbón sin quemar), óxidos de nitrógeno (NO_x), cenizas y dióxido de azufre (SO_2).

Las emisiones de dióxido de azufre de los hornos que funcionan con carbón están reguladas en Estados Unidos por la Environmental Protection Agency (EPA) y las agencias estatales y locales apropiadas. Las normas actuales de la EPA requieren que los gases liberados a la atmósfera de las plantas nuevas y de las ya existentes (algunas de estas últimas están sometidas a normas menos rigurosas) no contengan más de 520 nanogramos de SO_2 por joule del valor superior de calentamiento del combustible que se alimenta al horno (1.2 lb_m SO_2/millón de Btu). Además, estas plantas deben retirar por lo menos 90% del SO_2 liberado al quemar el carbón.[3] Las normas de emisiones para algunas plantas ya existentes pueden cumplirse quemando carbón con bajo contenido de azufre y retirando el azufre del carbón antes de la combustión, o retirando el SO_2 de los gases producidos antes de liberarlos a la atmósfera. Los estándares de emisión de las nuevas plantas son más estrictos y es posible que en la práctica sólo se logren eli-

[1] Preparado por Ronald W. Rousseau y Jack Winnick, Escuela de Ingeniería Química, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA; y Norman Kaplan, National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Research Triangle Park, NC.

[2] R. H. Perry y D. W. Green, eds., *Perry's Chemical Engineering Handbook*, 7a. edición, McGraw-Hill, Nueva York, pp. 27-4 a 27-6.

minando el SO_2 de los gases de combustión. La tecnología para llevar a cabo esto último es más avanzada que la usada para eliminar altos porcentajes de azufre directamente del carbón, y hay un gran número de procesos comerciales de desulfurización de los gases de combustión. En este caso de estudio examinamos uno de ellos.

Los procesos comerciales para la eliminación del SO_2 se clasifican en regenerativos o de desecho, dependiendo de que el agente empleado para retirar el SO_2 pueda volverse a utilizar. Algunos procesos de desecho pueden modificarse para obtener algún producto comercializable (yeso) sin regenerar el material absorbente. Los procesos regenerativos tienen dos pasos principales: la eliminación del SO_2 diluido de los gases de combustión mediante un agente de separación, seguida por la eliminación del SO_2 en forma concentrada del agente de separación, el cual se recircula de nuevo al primer paso. Un ejemplo de este procedimiento es el proceso Wellman-Lord, en donde el SO_2 se absorbe primero en una solución acuosa de sulfito de sodio (Na_2SO_3). En la solución ocurre la siguiente reacción:

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2\ NaHSO_3 \qquad \textbf{(14.1)}$$

En forma subsecuente, se calienta la solución y, a la alta temperatura resultante, el proceso se invierte:

$$2\ NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \qquad \textbf{(14.2)}$$

La solución regenerada de Na_2SO_3 se recircula al absorbedor y el SO_2 concentrado que se produce se captura y se somete a mayor procesado para recuperar azufre elemental.

Los procesos de desecho utilizan un agente de separación para retirar el SO_2 de los gases de combustión y después se desechan ambos: el SO_2 en forma inocua ($CaSO_3 \cdot \frac{1}{2} H_20$) y el agente de separación en lodo, constituido por carbonato de calcio ($CaCO_3$). Aunque hay muchos procesos que implican la inyección de piedra caliza húmeda o seca en el horno de la planta de energía, elegimos el lavado con el lodo de piedra caliza para este caso de estudio.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Quinientos megawatts (500 MWe)[4] de energía eléctrica deben generarse en la planta. El carbón, con las propiedades que se indican en la tabla 14.1, se alimenta a 25°C a un horno en donde se quema con 15% de aire en exceso. Durante la combustión del carbón, el azufre reacciona para formar SO_2 y una cantidad despreciable de trióxido de azufre (SO_3), mientras que el carbono y el hidrógeno se oxidan por completo hasta CO_2 y H_2O. En esencia, todo el nitrógeno del carbón sale del horno como N_2.[5] Las cenizas del carbón salen del horno en dos corrientes: 80% sale como carboncillo (cenizas en suspensión) en los gases de combustión y el resto sale como cenizas depositadas en el fondo a 900°C.

El aire de combustión entra al proceso a 25°C y con 50% de humedad relativa y se envía al intercambiador de calor, donde su temperatura se incrementa a 315°C por intercambio de calor con el gas de combustión del horno. Después se alimenta a la caldera, donde reacciona con el carbón. El gas de combustión sale del horno a 330°C, pasa a un precipitador electrostático donde se elimina 99.9% de su ma-

[3] Las Normas Federales de Estados Unidos para el Desempeño de Nuevas Fuentes (*Federal New Source Performance Standards*) para el control del SO_2 de las plantas de energía son aplicables a unidades generadoras de vapor utilizable en electricidad capaces de producir más de 73 MW (250 millones de Btu/h) de entrada de calor de combustible fósil y para las cuales se inició la construcción o modificación después del 18 de septiembre de 1978. Este reglamento se publicó en el *Federal Register*, vol. 3, núm. 182, el 19 de septiembre de 1978. El límite de 520 ng/J se aplica a combustibles sólidos.

[4] La anotación MWe debe leerse como megawatts de electricidad.

[5] Una fracción muy pequeña del nitrógeno en el carbón y/o en el aire se convierte en NO_x gaseoso durante la combustión. Éstos son contaminantes que también deben eliminarse del gas de combustión, o controlarse modificando dicha combustión, pero esa tecnología no está dentro del campo de este caso de estudio.

Tabla 14.1 Propiedades promedio del carbón

Composición (análisis elemental)	
Componente	% en peso seco
Carbono	75.2
Hidrógeno	5.0
Nitrógeno	1.6
Azufre	3.5
Oxígeno	7.5
Cenizas	7.2

Humedad: 4.80 kg/100 kg carbón seco.
HHV: 30,780 kJ/kg de carbón seco (vea la sección 9.6a).
Carbón seco: $C_p = 1.046$ kJ/(kg·°C).
Cenizas: $C_p = 0.921$ kJ/(kg·°C).

terial particulado, y después se envía a un precalentador de aire, donde intercambia calor con el aire de combustión. El gas de combustión sale del precalentador y se divide en dos corrientes iguales, cada una de las cuales se alimenta a dos trenes de lavado idénticos. Cada tren está construido para procesar 60% de los gases de combustión, permitiendo flexibilidad y redundancia parcial en caso de que uno de ellos deba detenerse para su mantenimiento.

En cada uno de los trenes de lavado, la corriente de gas dividida se alimenta a una torre lavadora donde entra en contacto con un lodo acuoso de piedra caliza y se somete a un enfriamiento adiabático a 53°C. El lodo absorbe el dióxido de azufre, el cual reacciona con la piedra caliza:

$$CaCO_3 + SO_2 + \tfrac{1}{2} H_2O \rightarrow CaSO_3 \cdot \tfrac{1}{2} H_2O + CO_2 \qquad \textbf{(14.3)}$$

El lodo sólido-líquido de piedra caliza entra a la torre lavadora a 50°C; la porción líquida del lodo fluye a 15.2 kg de líquido/kg de gas de entrada y la proporción de sólido/líquido en el lodo es de 1:9 por peso. El líquido está saturado con $CaCO_3$ y $CaSO_3$. El gas de combustión limpio cumple con los estándares para emisiones de SO_2 de la EPA; sale de la torre lavadora saturado con agua a 53°C conteniendo el CO_2 generado en el lavado, pero sin rastro alguno de los carboncillos que entran. El dióxido de azufre es el único constituyente de los gases de combustión que es absorbido en la torre lavadora. El gas de combustión limpio se recalienta entonces a 80°C, se mezcla con la corriente limpia de gases de combustión del otro tren y se envía a la chimenea, donde se libera a la atmósfera.

Los sólidos del lodo acuoso usado que sale de la torre contienen $CaCO_3$ sin reaccionar, carboncillos depositados del gas de combustión, materiales inertes que entran al proceso con la piedra caliza fresca y $CaSO_3$ formado por la reacción de la ecuación 14.3. La porción líquida del lodo está saturada con $CaCO_3$ y $CaSO_3$ y tiene una gravedad específica de 0.988. El lodo lavado se divide en dos corrientes. Una se envía a un tanque mezclador donde se combina con piedra caliza fresca finamente molida, agua de compensación, y una corriente de recirculación cuya fuente se describirá en breve. La corriente fresca de lodo que viene del tanque mezclador se alimenta a la parte superior de la torre lavadora. La otra corriente de lodo lavado se envía a un filtro, donde los sólidos húmedos que contienen carboncillos, materiales inertes, $CaSO_3$ y $CaCO_3$, se separan del filtrado, el cual está saturado con estos dos últimos componentes y es la corriente de reciclado que se alimenta al tanque mezclador. Los sólidos húmedos contienen 50.2% en peso de líquido que tiene la misma composición que el filtrado.

La piedra caliza molida fresca se alimenta al tanque mezclador a una velocidad que está 5.2% en exceso de lo requerido para reaccionar con el SO_2 absorbido del gas de combustión. El material de piedra caliza que se alimenta consta de 92.1% de $CaCO_3$ y el resto es material inerte insoluble.

La generación de vapor y su uso en la producción de electricidad en esta instalación son típicos de muchas plantas de energía.[6] La caldera que se emplea en este caso genera vapor a condiciones supercrí-

[6] *Steam: Its Generation and Use*, 39a edición, Babcock & Wilcox, Nueva York.

ticas: 540°C y 24.1 MPa absolutas. Se deriva trabajo mecánico por la expansión del vapor a través de un sistema de turbinas generadoras de energía; se utilizan calentadores y separadores de humedad adecuados para facilitar la operación. El vapor a baja presión que se extrae del sistema de energía contiene 27.5% de agua líquida a 6.55 kPa absolutas. Se retira calor del vapor húmedo a baja presión en un condensador mediante agua de enfriamiento que entra a este último a 25°C y sale a 28°C. El condensador produce un condensado saturado a 38°C, el cual se bombea de regreso a la caldera.

PROBLEMAS

Los problemas 14.2 a 14.10 deben resolverse empleando una base de 100 kg de carbón seco/min alimentado al horno.

14.1. Construya el diagrama de flujo del proceso y marque las corrientes en su totalidad. Indique los detalles de un solo tren de la torre lavadora de SO_2.

14.2. Estime la velocidad de flujo molar (kmol/min) de cada elemento del carbón (excepto los contenidos en las cenizas).

14.3. Determine la velocidad de alimentación (kmol/min) de O_2 necesaria para la combustión total del carbón.

14.4. Si se alimenta 15% en exceso de O_2 al horno de combustión, estime lo siguiente:
(a) Las velocidades de alimentación del oxígeno y el nitrógeno (kmol/min).
(b) La fracción molar de agua en el aire húmedo, el peso molecular promedio, el punto de rocío y los grados de sobrecalentamiento del aire húmedo y la velocidad de flujo molar (kmol/min) del agua en la corriente de aire.
(c) La velocidad de alimentación de aire (kmol/min, metros cúbicos estándar/min, metros cúbicos/min).

14.5. Estime la velocidad de flujo (kg/min y kmol/min) de cada componente y la composición (fracciones molares) de los gases de combustión del horno. (Desprecie los carboncillos al calcular las fracciones molares.) ¿A qué velocidad (kg/min) se retiran los carboncillos de los gases de combustión en el precipitador electrostático?

14.6. Suponga que el sistema cumple con las normas de eliminación de 90% del SO_2 liberado en la combustión.
(a) Determine la velocidad de flujo (kg/min y kmol/min) de cada componente del gas de combustión limpio que sale de la torre lavadora.
(b) Determine la velocidad de flujo (kg/min) del lodo que entra a la torre lavadora.
(c) Determine la relación de masas sólido/líquido en el lodo que sale de la torre lavadora.
(d) Estime la velocidad de alimentación (kg/min) de piedra caliza fresca molida al tanque de mezclado.
(e) ¿Cuáles son las velocidades de flujo (kg/min) de las sustancias inertes, $CaSO_3$, $CaCO_3$, carboncillos y el agua en los sólidos húmedos que se retiran del filtro? ¿Qué fracciones de $CaCO_3$ y $CaSO_3$ están disueltas en la porción líquida de los sólidos húmedos?
(f) Estime la velocidad (kg/min, L/min) a la cual se recircula el filtrado al tanque mezclador. ¿A qué velocidad (kg/min, L/min) se agrega agua al tanque mezclador?

14.7. ¿A qué velocidad se retira calor del horno? Suponiendo que todo este calor se usa para generar vapor (es decir, no sale nada a los alrededores), estime la velocidad de generación de vapor en el ciclo de generación de energía.

14.8. Determine el efecto del porcentaje en exceso de aire alimentado a la caldera calculando la velocidad de generación de vapor (kg/min) para velocidades de flujo de aire que están 5% y 25% en exceso de las necesarias en teoría. Especule sobre el motivo para elegir un 15% de exceso de aire en el proceso descrito, indicando una razón posible para no usar menos aire y una para no usar más.

14.9. Determine la temperatura del gas de combustión al salir del intercambiador de calor (precalentador de aire) después de la caldera. Estime este valor para dos velocidades alternativas de flujo de aire correspondientes al 5% y 25% de oxígeno en exceso.

14.10. Compare la liberación de SO_2 en el gas de combustión lavado (determinada en el problema 14.6) con el límite de la EPA que indica no más de 520 nanogramos de SO_2 por joule de alimentación de calor a la caldera. (***Nota:*** Si determinó que para cumplir con este requisito es necesario eliminar más de 90% del SO_2, en la práctica tendría que revisar sus cálculos previos.)

14.11. Las plantas de energía del tipo que aquí se describe operan con una eficacia cercana a 39%, es decir, por cada unidad de calor liberado de la combustión del carbón, 0.39 unidades se convierten en energía eléctrica. Basándose en esta eficiencia y en la producción de energía especificada de 500 MWe, determine lo siguiente:

(a) La velocidad de alimentación del carbón (kg/h).
(b) La velocidad de alimentación del aire (kmol/min, metros cúbicos estándar/min, metros cúbicos/min).
(c) La velocidad de flujo de cada componente del gas que sale del horno (kmol/min, kg/min).
(d) La velocidad de generación del vapor (kg/h).

14.12. Considerando la velocidad de alimentación de carbón requerida, ajuste los resultados del problema 14.6 y determine, para cada tren de lavado, las velocidades reales de flujo (kg/h) de sólidos húmedos y filtrado del filtro, y las velocidades de flujo del lodo que entra y sale de la torre lavadora, del gas (kg/h y m^3/min) que entra y sale de la torre lavadora, y del agua fresca y la piedra caliza (kg/h) que se alimenta a cada tanque mezclador.

14.13. ¿Por qué se recalienta el gas de combustión lavado antes de enviarlo a la chimenea?

14.14. Las siguientes son alternativas para recalentar el gas de combustión lavado: (1) derivar *bypass* de la torre lavadora una fracción del gas de combustión que sale del precalentador de aire y mezclar esta corriente con gas de combustión limpio; (2) quemar gas natural y mezclar los productos de combustión con el gas de combustión lavado; y (3) usar el vapor del ciclo de potencia ya sea para calentar el aire que se mezcla con el gas de combustión lavado, o para calentar el gas de combustión en un intercambiador de calor.
(a) Indique un motivo para rechazar la alternativa 1.
(b) Al evaluar la alternativa 2, suponga que el gas natural consta en su totalidad de metano a 25ºC y que se quema en forma adiabática con 10% de aire en exceso y tiene las mismas condiciones que el aire alimentado al horno. Si los productos de combustión se mezclan con el gas de combustión limpio, ¿a qué velocidad sería necesario quemar el metano para elevar la temperatura del gas de combustión al valor deseado?
(c) ¿Cuánto carbón (kg carbón seco/h) adicional sería necesario quemar para la alternativa 3 si la cantidad de calor liberado por la combustión de este material (kJ/kg de carbón seco) es la misma que se determinó en el problema 14.7? Sugiera dos procesos alternativos que permitan transferir calor al gas de combustión.

14.15. Suponiendo que se elija la opción 2 del problema 14.14, construya una gráfica de la velocidad del gas de combustión (1 atm, 80ºC) contra el diámetro de la chimenea. Abarque un rango de velocidades de 5 a 15 m/s.

14.16. ¿Qué velocidad de flujo del agua de enfriamiento (kg/h y L/h) se requiere para condensar el vapor de baja presión en el ciclo de potencia?

14.17. La bomba empleada para transportar el condensado de vapor en el ciclo de potencia del condensador a la caldera tiene una eficiencia de 80% (es decir, 80% del trabajo que realiza la bomba es sobre el condensado), ¿qué capacidad de bomba (en kW y caballos de fuerza) se requiere para la velocidad de flujo de agua estimada? ¿Qué suposición hizo para realizar estos cálculos?

14.18. Se supuso una eficiencia de 39% para esta planta de energía, lo cual implica que por cada unidad de calor liberado con la combustión del carbón, 0.39 unidades se convierten en energía eléctrica. Utilice un balance de energía en torno al sistema generador de potencia de turbinas, recalentadores y separadores de condensado para estimar la eficiencia de energía, definida como la energía eléctrica generada (500 MWe) multiplicada por 100, y dividida entre el cambio de entalpia del vapor que fluye a través del sistema generador de energía.

14.19. ¿Por qué las normas de la EPA para las nuevas plantas de energía tienen dos criterios? Explíquelos en sus propias palabras de manera comprensible para el público informado. Incluya en su discusión el impacto de los reglamentos sobre el uso de carbón limpio.

14.20. Si se hubiera seguido un criterio de 520 ng/J, ¿cuál sería la tasa de emisión de SO_2 en kg/día?

Apéndice A

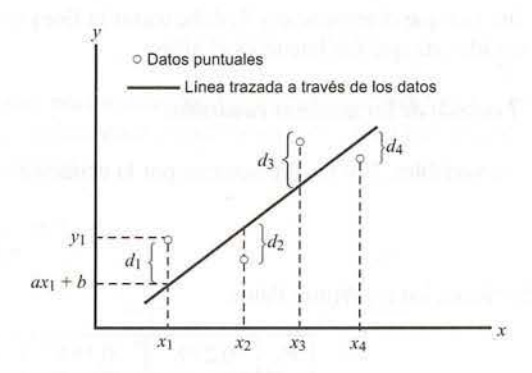
Técnicas computacionales

Este apéndice presenta diversos conceptos y métodos matemáticos de amplia utilización en el análisis de los procesos químicos. Su comprensión requiere conocimientos básicos del cálculo elemental, pero no de álgebra lineal ni de análisis numérico. El estudiante que desee una discusión más amplia o profunda de los temas que se analizan, deberá recurrir a una referencia de análisis numérico.

Apéndice A.1 EL MÉTODO DE LOS MÍNIMOS CUADRADOS

En esta sección describimos una técnica estadística para ajustar una línea recta a datos de y contra x. Sin embargo, debe estar consciente de que al hacerlo apenas tocamos el campo del análisis estadístico; no discutiremos las técnicas para ajustar funciones de varias variables, la determinación cuantitativa de las incertidumbres asociadas a un ajuste ni la comparación de las funciones alternativas utilizadas para ajustar un conjunto dado de datos.

Suponga que mide y para cuatro valores de x, marca los datos en una gráfica de y contra x y dibuja una línea que pasa por los datos puntuales.



Si la línea dibujada es $y = ax + b$, entonces en un punto de la abscisa x_i (i = 1, 2, 3 o 4) el valor medido de y es y_i y el valor correspondiente de y sobre la línea es $ax_i + b$. La distancia vertical d_i respecto al i-ésimo dato puntual en la línea (llamado el i-ésimo **residual**) es, en consecuencia,

$$d_i = y_i - (ax_i + b), \quad i = 1, 2, 3, 4 \tag{A.1-1}$$

Si d_i es positivo entonces el i-ésimo dato puntual debe estar arriba de la línea (¿por qué?), si d_i es negativo el punto está por debajo de la línea, y si d_i es igual a cero la línea pasa por el punto. Se dice que una línea se ajusta bien a los datos cuando la mayoría de los residuales se acercan a cero.

Hay varios métodos para determinar la línea que mejor se ajusta al conjunto de datos, que difieren sobre todo por la definición de "mejor ajuste". El más común es el de los **mínimos cuadrados**.

Suponga que hay n puntos graficados $(x_1, y_1), (x_2, y_2),..., (x_n, y_n)$, de modo que una línea $y = ax + b$ dibujada a través de los puntos da un conjunto de n residuales $d_1, d_2,..., d_n$. Según el método de los mínimos cuadrados, *la mejor línea que pasa por los datos es aquélla que minimiza la suma de los cuadrados de los residuales.*[1] Por tanto, la tarea es encontrar los valores de a y b que minimicen a

$$\phi(a, b) = \sum_{i=1}^{n} d_i^2 = \sum_{i=1}^{n} (y_i - ax - b)^2 \qquad \textbf{(A.1-2)}$$

Puede obtener expresiones para los mejores valores de a y b en términos de cantidades conocidas, diferenciando la ecuación para ϕ (ecuación A.1-2) respecto de a y b, igualando las derivadas a cero y resolviendo las ecuaciones algebraicas resultantes para a y b. Los siguientes son los resultados de estos cálculos. Si definimos

$$s_x = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad s_{xx} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i^2$$
$$s_y = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \qquad s_{xy} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i y_i \qquad \textbf{(A.1-3)}$$

entonces

1. La mejor línea: $y = ax + b$

Pendiente: $$a = \frac{s_{xy} - s_x s_y}{s_{xx} - (s_x)^2} \qquad \textbf{(A.1-4)}$$

Intersección: $$b = \frac{s_{xx} s_y - s_{xy} s_x}{s_{xx} - (s_x)^2} \qquad \textbf{(A.1-5)}$$

2. Mejor línea que pasa por el origen: $y = ax$

Pendiente: $$a = \frac{s_{xy}}{s_{xx}} = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \quad \text{(La intersección es igual a 0.0.)} \qquad \textbf{(A.1-6)}$$

Una vez que determine a y b, debe trazar la línea $y = ax + b$ en la misma gráfica que los datos para tener una idea de qué tan bueno es el ajuste.

EJEMPLO A.1-1 ***El método de los mínimos cuadrados***

Dos variables, P y t, se relacionan por la ecuación

$$P = \frac{1}{mt^{1/2} + r}$$

Se tienen los siguientes datos:

P	0.279	0.194	0.168	0.120	0.083
t	1.0	2.0	3.0	5.0	10.0

Calcule m y r por el método de los mínimos cuadrados.

SOLUCIÓN La ecuación puede escribirse en la forma

$$\frac{1}{P} = mt^{1/2} + r$$

[1] También se podría elegir como mejor línea la que minimiza la suma de los valores absolutos de los residuales, o la suma de las cuartas potencias de los residuales. El uso de los cuadrados se hace simplemente por comodidad en los cálculos.

de modo que una gráfica de $1/P$ contra $t^{1/2}$ debe ser una línea con pendiente m e intersección r. Según los datos tabulados,

$y = 1/P$	3.584	5.155	5.952	8.333	12.048
$x = t^{1/2}$	1.0	1.414	1.732	2.236	3.162

$$\frac{1}{P} = mt^{1/2} + r$$
$$\Downarrow y = 1/P,\ x = t^{1/2}$$
$$y = mx + r$$

Evalúe las cantidades de la ecuación A.1-3:

$$sx = \tfrac{1}{5}(1.000 + 1.414 + 1.732 + 2.236 + 3.162) = 1.909$$
$$s_y = 7.014$$
$$s_{xx} = 4.200$$
$$s_{xy} = 15.582$$

Entonces, por la ecuación A.1-4,

Pendiente: $$m = \frac{s_{xy} - s_x s_y}{s_{xx} - (s_x)^2} = 3.94$$

y según la ecuación A.1-5,

Intersección: $$r = \frac{s_{xx} s_y - s_{xy} s_x}{s_{xx} - (s_x)^2} = -0.517$$

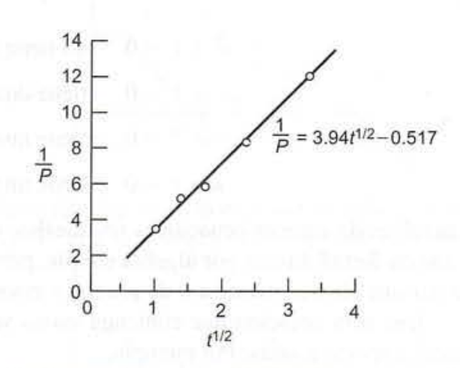
de modo que el resultado final es

$$\boxed{P = \frac{1}{3.94t^{1/2} - 0.517}}$$

Verifique el resultado graficando $1/P$ contra $t^{1/2}$, y mostrando los datos puntuales y la línea

$$\frac{1}{P} = 3.94t^{1/2} - 0.517$$

Si la elección de esta función para ajustar los datos dados es razonable y no se cometen errores en los cálculos, los datos puntuales deben estar dispersos en torno a la línea. De hecho, éste es el caso, como se muestra en el siguiente diagrama:



AUTOEVALUACIÓN

1. La línea $y = 3x + 2$ se ajustó a un conjunto de datos que incluyen los puntos $(x = 1, y = 4)$ y $(x = 3, y = 13)$. ¿Cuáles son los residuales en estos dos puntos?
2. ¿Cuál es la definición de la mejor línea que atraviesa un conjunto de datos puntuales, misma que forma la base del método de los mínimos cuadrados?

3. ¿Se podría emplear el método de los mínimos cuadrados para ajustar una línea recta a datos puntuales que caigan sobre una curva definida? (*Corolario:* diga si la línea que se ajusta "mejor" a los datos siempre se ajusta bien a ellos.)
4. Una alternativa al método de los mínimos cuadrados podría ser minimizar la suma de los residuales, en vez de la suma de los cuadrados de los residuales. ¿Qué estaría mal en este método?

Apéndice A.2 SOLUCIÓN ITERATIVA DE ECUACIONES ALGEBRAICAS NO LINEALES

A.2a Ecuaciones lineales y no lineales

A continuación se da la ecuación de estado de Van der Waals:

$$(P + a/\hat{V})(\hat{V} - b) = RT$$

Es sencillo resolver esta ecuación y calcular P para una $\hat{V}$ y una T dadas, mientras que despejar $\hat{V}$ para valores específicos de P y T es bastante difícil.

Lo que hace que una ecuación sea fácil o difícil de resolver es su **linealidad** o **no linealidad** respecto a la variable desconocida. Las ecuaciones que contienen variables desconocidas elevadas sólo a la primera potencia (x, pero no x^2 o $x^{1/2}$) y que no contienen productos (xy) ni funciones trascendentales (sen x, e^x) de las variables desconocidas se denominan **ecuaciones lineales**. Las ecuaciones que no satisfacen estas condiciones se denominan **ecuaciones no lineales**.

Por ejemplo, si a, b y c son constantes, y x, y y z son variables,

$ax + by = c$ es lineal

$ax^2 = by + c$ no es lineal (contiene x^2)

$x - \ln x + b = 0$ no es lineal (contiene $\ln x$)

$ax + by = cx$ es lineal

Las ecuaciones lineales que contienen una sola incógnita tienen una, y sólo una, solución (una **raíz**).

$$7x - 3 = 2x + 4 \implies x = 1.2$$

$$\left.\begin{array}{l} P\hat{V} = RT \\ P = 3,\ R = 2,\ T = 300 \end{array}\right\} \implies \hat{V} = RT/P = (2)(300)/(3) = 200$$

En contraste, las ecuaciones no lineales que contienen una sola variable desconocida pueden tener cualquier número de raíces reales (lo mismo que imaginarias y complejas). Por ejemplo,

$x^2 + 1 = 0$ no tiene raíces reales

$x^2 - 1 = 0$ tiene dos raíces reales ($x = +1$ y $x = -1$)

$x - e^{-x} = 0$ tiene una raíz real ($x = 0.56714...$)

$\text{sen}\, x = 0$ tiene un número infinito de raíces reales ($x = 0, \pi, 2\pi,...$)

Las raíces de algunas ecuaciones no lineales, como la segunda de las arriba mencionadas, pueden obtenerse en forma directa por álgebra simple, pero la mayoría de las ecuaciones no lineales deben resolverse por una técnica iterativa o de prueba y error.

Una sola ecuación que contenga varias variables puede ser lineal respecto a algunas de ellas, y no lineal respecto a otras. Por ejemplo,

$$xy - e^{-x} = 3$$

es lineal en y y no lineal en x. Si se conoce x, será fácil despejar y de la ecuación, mientras que la solución de x para una variable conocida de y es mucho más difícil de obtener. Otro ejemplo es la ecuación virial de estado de tres términos:

$$P\hat{V} = RT\left(1 + \frac{B(T)}{\hat{V}} + \frac{C(T)}{\hat{V}^2}\right)$$

donde B y C son funciones conocidas de temperatura. Esta ecuación es lineal en P y no lineal en $\hat{V}$ y T. En consecuencia, es fácil despejar P para valores dados de T y $\hat{V}$ y difícil despejar $\hat{V}$ o T para valores dados de las otras dos variables.

La mayoría de los problemas que debe resolver en este libro se reducen a una o dos ecuaciones lineales, con ese mismo número de incógnitas. La parte difícil de los problemas (si es que la hay) es derivar las ecuaciones; resolverlas es un asunto de álgebra simple. No obstante, muchos problemas de proceso incluyen ecuaciones no lineales. Las técnicas para resolver problemas de este tipo constituyen el tema de esta sección.

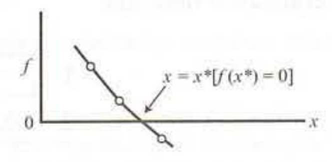
AUTOEVALUACIÓN Clasifique las siguientes ecuaciones de variables únicas como lineales o no lineales, considerando a, b y c como constantes.

1. $3x + 17 = 23x - 12$
2. $3x = a(\ln x) + b$
3. $x \exp(x) = 14$
4. $axy - b^2 = cy/x$
   (a) x es conocida
   (b) y es conocida
5. $14\,x \cos(y) - 8/z = 23$
   (a) x y y son conocidas
   (b) x y z son conocidas
   (c) y y z son conocidas

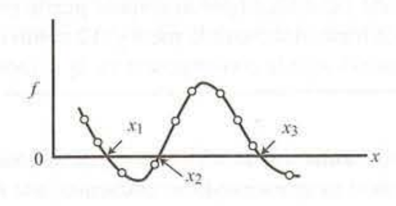
A.2b Solución gráfica

En ésta y en las siguientes secciones, discutiremos métodos para resolver una ecuación no lineal con una incógnita. La sección A.2i presenta extensiones para problemas de múltiples variables.

Suponga que debe resolver una ecuación de la forma $f(x) = 0$ —es decir, encontrar la raíz o las raíces de la función $f(x)$—. [Cualquier ecuación se puede escribir de esta forma colocando todos los términos del lado izquierdo. Por ejemplo, $x = e^{-x}$ se transforma en $f(x) = x - e^{-x} = 0$.] Una técnica evidente de solución es graficar $f(x)$ contra x y ubicar por interpolación gráfica el punto donde la curva atraviesa el eje.



Hay varios problemas con esta técnica: es manual, bastante lenta y no muy precisa. Su principal ventaja es que permite ver cómo varía f con x, lo cual es de particular utilidad cuando se trata de funciones con varias raíces.



Los puntos x_1, x_2 y x_3 son todos *raíces* (soluciones) de la ecuación $f(x) = 0$. Las técnicas de cálculo que describiremos dentro de poco localizarían una u otra de estas raíces, dependiendo de la suposición inicial; sin embargo, el método gráfico es el único conveniente para detectar la existencia y ubicación aproximada de las raíces múltiples de todas las funciones, con excepción de las polinomiales simples. Por consiguiente, a menos que sepa que sólo existe una raíz, o se conozca la ubicación aproximada de cada raíz que necesita determinar, un buen procedimiento es graficar f contra x y usar la gráfica para realizar estimaciones iniciales para métodos de obtención de raíces más precisos.

AUTOEVALUACIÓN

1. Utilice un argumento gráfico para justificar la declaración de que una función lineal sólo tiene una raíz.
2. ¿Cuántas raíces tiene la función $f(x) = x - \exp(-x)$? [*Sugerencia:* dibuje gráficas de $f_1(x) = x$ y $f_2(x) = \exp(-x)$ contra x, y utilícelas para obtener su respuesta.]

A.2c Solución con hoja de cálculo

Si tiene acceso a un programa de hoja de cálculo, le será bastante fácil obtener soluciones para ecuaciones no lineales de una sola variable. Si la ecuación tiene la forma $f(x) = 0$, sólo necesita introducir un valor supuesto para x en una celda de la hoja de cálculo, insertar la fórmula de $f(x)$ en una celda adyacente y después hacer variar el valor de la primera celda, hasta que el valor de la segunda se acerque lo suficiente a cero para cumplir un criterio de convergencia específico. El siguiente ejemplo ilustra este método.

EJEMPLO A.2-1 ***Solución de una ecuación no lineal con hoja de cálculo***

Estime la solución de la ecuación $x = e^{-x}$ empleando una hoja de cálculo.

SOLUCIÓN El primer paso es expresar la ecuación en una forma $f(x) = 0$ colocando todos los términos de un lado de la ecuación. El resultado es

$$f(x) = x - e^{-x} = 0$$

Se inicia la hoja de cálculo como sigue, tomando 1.0 como suposición inicial para resolver la ecuación.

	A	B
1	x	f(x)
2	1	0.632121

La fórmula que escribiría en la celda B2 sería = A2 − exp(−A2). Al modificar el valor de x en la celda A2, el valor de $f(x)$ en la celda B2 cambia como corresponde. La estrategia es encontrar el valor en la celda A2 que lleve, en forma satisfactoria, al valor de la celda B2 lo más cerca de cero. Si esto se hace, se obtiene el siguiente resultado:

	A	B
1	x	f(x)
2	0.56714	−5.2E-06

La solución deseada es $\boxed{x = 0.56714}$, para la cual $f(x) = -0.0000052$. Si se deseara una solución más precisa, se podría agregar una sexta cifra significativa al valor dado de x, pero es raro que se necesiten incluso cinco cifras significativas.

La solución es todavía más fácil de obtener si el programa de hoja de cálculo está equipado con la herramienta *goalseek*. Una vez construida alguna de las primeras hojas de cálculo que se muestran antes, seleccione *Goal Seek* (por lo general puede encontrarse en el menú de "Herramientas") y escriba **B2** como celda meta, 0.0 como la meta y **A2** como la celda variable. La hoja de cálculo procede a buscar y (casi siempre) hacer la convergencia en la solución en una fracción de segundo.

Una limitación de este método (y de todos los demás métodos numéricos para resolver ecuaciones no lineales) es que cuando se encuentra una solución, no se puede tener la seguridad de que no existan

soluciones adicionales. La manera de determinar la existencia de raíces múltiples es evaluar $f(x)$ en un rango más amplio de valores de x y encontrar los intervalos en los cuales $f(x)$ cambia de signo (vea la segunda figura de la sección anterior). Puede entonces realizar suposiciones iniciales dentro de cada uno de estos intervalos y utilizar la hoja de cálculo para determinar las raíces con precisión.

A.2d Método *regula-falsi*

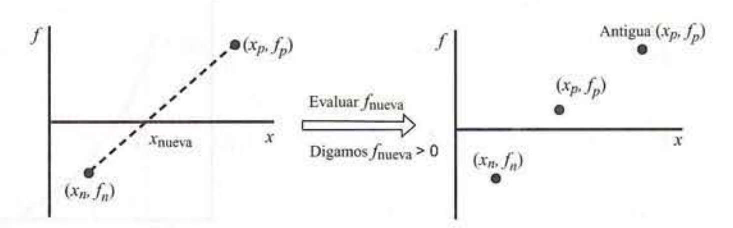
En ésta y en las siguientes subsecciones describimos algoritmos para encontrar las raíces de ecuaciones de variables únicas de la forma $f(x) = 0$. El primero de ellos, llamado ***método regula-falsi***, se usa de manera adecuada cuando no se dispone de una expresión analítica para la derivada de f respecto a x —como, por ejemplo, cuando $f(x)$ se obtiene como resultado de un programa de computadora para un valor de entrada x—. El algoritmo es el siguiente:

1. Encuentre un par de valores de x —x_n y x_p— de modo que $f_n = f[x_n] < 0$ y $f_p = f[x_p] > 0$.
2. Estime el valor de la raíz de $f(x)$ mediante la siguiente fórmula:

$$x_{\text{nueva}} = \frac{x_n f_p - x_p f_n}{f_p - f_n} \tag{A.2-1}$$

   y evalúe $f_{\text{nueva}} = f[x_{\text{nueva}}]$.
3. Utilice el nuevo punto para reemplazar alguno de los puntos originales manteniendo a ambos en lados opuestos del eje x. Si $f_{\text{nueva}} < 0$, reemplace la x_n y la f_n anteriores por x_{nueva} y f_{nueva}. Si $f_{\text{nueva}} > 0$, reemplace x_p y f_p por x_{nueva} y f_{nueva}. (Si $f_{\text{nueva}} = 0$, habrá encontrado la raíz y no necesitará más pasos.)
4. Vea si las nuevas x_n y x_p están lo bastante cercanas para declarar la convergencia (vea la sección A.2h). Si no es así, repita el paso 2.

Lo que hace con este procedimiento es el equivalente algebraico de dibujar una línea recta entre los puntos $[x_n, f_n]$ y $[x_p, f_p]$ en una gráfica de f contra x, y usar la intersección de esta línea con el eje x como primera estimación de la raíz.



Los puntos sucesivos determinados de este modo se aproximan en forma clara al eje x (donde $f = 0$). El procedimiento termina cuando f_{nueva} está lo bastante cerca de cero para satisfacer un criterio específico de convergencia.

El método *regula-falsi* es el procedimiento que emplean muchos programas de hoja de cálculo en sus algoritmos de *goalseek*.

AUTOEVALUACIÓN

1. Suponga que un programa de computadora de "caja negra" le da los valores de una función $f(x)$ para valores específicos de x. La función, desconocida para la programadora, es

$$f = 4 - (x - 2)^2$$

   (a) ¿Cuáles son las raíces de esta función? (Para responder, debe ser suficiente con una inspección.)
   (b) Suponga que la programadora prueba los valores $x_p = 3$ y $x_n = 5$. Si usa el método *regula-falsi*, ¿cuál será el siguiente par de valores? ¿Hacia qué raíz convergerá el método al final?
2. Derive la ecuación A.2-1.

A.2e Regla de Newton

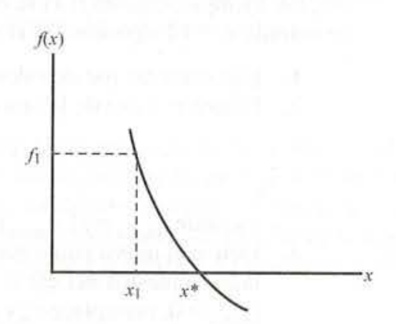
El siguiente algoritmo para encontrar la raíz de una función $f(x)$ es la **regla de Newton**. Es mucho más eficiente que el método *regula-falsi*, pero sólo para aquellas funciones para las cuales la derivada $f'(x) =$

df/dx puede evaluarse de manera analítica. La fórmula para proceder de una estimación de la raíz a la siguiente es

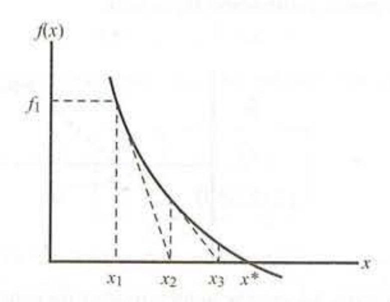
$$x_{k+1} = x_k - \frac{f_k}{f'_k} \tag{A.2-2}$$

donde x_k es la *k*-ésima estimación de la raíz, $f_k = f(x_k)$ y $f'_k = d_f/d_x)$ evaluadas a $x = x_k$. Como siempre, se comienza estimando un valor para la raíz, x_1. Después se generan estimaciones sucesivas mediante la ecuación A.2-2, aplicando una prueba de convergencia (sección A.2h) después de obtener cada estimación.

La manera más sencilla de entender cómo funciona la regla de Newton es gráficamente. Suponga que la curva de *f* contra *x* tiene la siguiente apariencia:

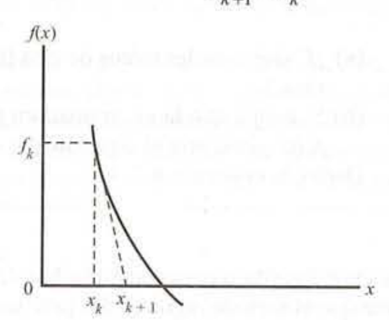


Aunque no sea evidente a primera vista, la regla de Newton equivale a elegir un valor para x_1 y calcular $f_1 = f(x_1)$, dibujando una línea tangente a la curva en (x_1, f_1) y empleando la intersección de esta línea con el eje *x* como la siguiente estimación (x_2). Como se ve en el siguiente diagrama, los valores sucesivos de *x* generados de este modo ($x_2, x_3, x_4,...$) pueden converger sobre la raíz x^*, aunque la convergencia no está garantizada.



La fórmula para cada estimación (x_{k+1}) en términos de la estimación previa (x_k) puede derivarse con facilidad. La siguiente página muestra la representación gráfica de un paso del procedimiento. La pendiente de la tangente es $(df/dx)_{xk} = f'_k$; sin embargo, dos puntos conocidos sobre esta línea son $(x_{k+1}, 0)$ y (x_k, f_k), de modo que la pendiente también es igual a $(0 - f_k)/(x_{k+1} - x_k)$. Igualando estas dos expresiones para la pendiente se obtiene

$$f'_k = \frac{-f_k}{x_{k+1} - x_k}$$



La solución de esta ecuación para x_{k+1} es la regla de Newton, ecuación A.2-2:

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f_k}{f_k'}$$

EJEMPLO A.2-2 **_Regla de Newton_**

Determine la raíz de la ecuación $x = e^{-x}$ por la regla de Newton.

SOLUCIÓN

$$f(x) = x - e^{-x}$$

$$f'(x) = df/dx = 1 + e^{-x}$$

Cuando $x = 0$, $f(x)$ es negativo, mientras que, cuando $x = 1$, $f(x)$ es positivo (*verifíquelo*). Por tanto, la raíz x^* debe encontrarse entre 0 y 1. Pruebe $x_1 = 0.2$ como primera aproximación.

Primera iteración: $x_1 = 0.2$

$$\Downarrow$$

$$f(x_1) = 0.2 - e^{-0.2} = -0.6187$$

$$\Downarrow$$

$$f'(x_1) = 1 + -e^{-0.2} = 1.8187$$

$$\Downarrow$$

$$x_2 = x_1 - f(x_1)/f'(x_1) = 0.5402$$

Segunda iteración: $x_2 = 0.5402$

$$\Downarrow$$

$$f(x_2) = 0.5402 - e^{-0.5402} = -0.0424$$

$$\Downarrow$$

$$f'(x_2) = 1 - e^{-0.5402} = 1.5826$$

$$\Downarrow$$

$$x_3 = x_2 - f(x_2)/f'(x_2) = 0.5670$$

Tercera iteración: $x_3 = 0.5670$

$$\Downarrow$$

$$f(x_3) = 0.5670 - e^{-0.5670} = 2.246 \times 10^{-4}$$

$$\Downarrow$$

$$f'(x_3) = 1 + e^{-0.5670} = 1.5672$$

$$\Downarrow$$

$$x_4 = x_3 - f(x_3)/f'(x_3) = 0.56714$$

Las estimaciones sucesivas de x^* son, por consiguiente,

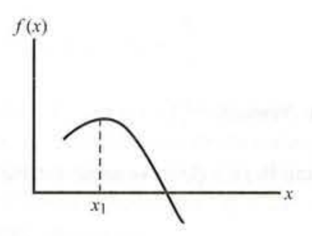
$$0.2 \Rightarrow 0.5402 \Rightarrow 0.5670 \Rightarrow 0.56714$$

Se ve con claridad que ésta es una secuencia convergente. Dependiendo de la precisión que se requiera, el proceso se podría detener aquí o realizar una o dos iteraciones más. Detengámonos aquí y consideremos que $x^* \approx 0.56714$.

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Podría usar la regla de Newton para encontrar una raíz de la ecuación $x^2 - 3x - 3 = 0$? ¿La utilizaría? ¿Por qué no?

2. Suponga que desea encontrar una raíz de $f(x) = 0$, donde $f(x)$ contra x tiene la siguiente apariencia:



¿Qué sucedería si tomara como primera aproximación el valor de x_1 que se muestra? (Lo que ocurriría demuestra que la regla de Newton no siempre funciona si no se elige bien x_1.)

A.2f Sustitución sucesiva y sustitución sucesiva modificada

Los problemas que implican la resolución de ecuaciones no lineales a menudo pueden expresarse en la forma

$$x = f(x)$$

donde $f(x)$ en una función no lineal. (*Ejemplo*: $x = e^{-x}$.) Como se muestra en el capítulo 10, las ecuaciones de balance para procesos con unidades múltiples y recirculación con frecuencia caen dentro de esta categoría: x sería el valor asumido para una variable de corriente de desgarre, y $f(x)$ sería el valor generado haciendo cálculos en torno al ciclo.

El método de solución más simple es el de **sustitución sucesiva**. Se elige una estimación inicial $x^{(1)}$; se calcula $f(x^{(1)})$; y se utiliza el valor calculado como la siguiente estimación de la raíz. La fórmula es

$$x^{(i+1)} = f(x^{(i)}) \quad \textbf{(A.2-3)}$$

El procedimiento se repite hasta que se satisface el criterio de convergencia especificado.

En ocasiones la sustitución sucesiva funciona muy bien y converge en pocos pasos. Sin embargo, de cuando en cuando se observan tres patrones de convergencia insatisfactoria. En el primero, las estimaciones sucesivas oscilan en torno a un valor central:

$$37.6, 2.3, 36.8, 2.6, 34.4, 2.9, \ldots$$

La raíz se encuentra entre 3 y 30, pero es evidente que el procedimiento requerirá muchas iteraciones para determinarla.

El problema aquí es que la sustitución sucesiva genera pasos demasiado largos. En vez de saltar desde 37.6 a 2.3, como dicta la sustitución sucesiva, debemos recorrer sólo parte del camino del primer al segundo valor para obtener la estimación de $x^{(2)}$. Para ello, podemos emplear una sustitución sucesiva modificada (llamada también **sustitución sucesiva amortiguada**). La fórmula es

$$x^{(i+1)} = x^{(i)} + p[f(x^{(i)}) - x^{(i)}] \quad \textbf{(A.2-4)}$$

donde p, el **parámetro de amortiguación**, es un número entre 0 y 1. Si $p = 1$, el procedimiento se reduce a una sustitución sucesiva pura, y a medida que p se aproxima a cero, el tamaño del paso se hace cada vez más pequeño. Unas cuantas iteraciones por prueba y error deben dar un buen valor de p para un problema específico.

El segundo caso de convergencia lenta en la sustitución sucesiva se refiere a una progresión lenta como

$$151.7, 149.5, 147.4, 145.6, 143.8, \ldots$$

De nuevo, parece ser que el procedimiento podría converger hacia una solución, pero también es evidente que lo hará con mucha lentitud.

El remedio para este problema es **acelerar** el procedimiento de convergencia —saltar muchas de las soluciones intermedias a las cuales conduciría la sustitución sucesiva continua—. La siguiente sección describe el método de Wegstein, uno de los algoritmos de aceleración que se emplean con mayor frecuencia.

El tercer patrón de convergencia insatisfactoria es la inestabilidad. Por ejemplo, si la sustitución sucesiva da una secuencia

$$1.0, 2.5, -6.8, 23.5, 97.0, \ldots$$

es evidente, entonces, que la sustitución sucesiva no funcionará, sin importar cuántas iteraciones se intenten. Una mejor primera estimación podría dar una secuencia convergente, o quizá el problema sea intrínsecamente inestable y deba reestructurarse o resolverse por una técnica distinta. Los libros sobre análisis numérico describen las condiciones de estabilidad para los algoritmos de solución de ecuaciones no lineales, pero su consideración está fuera del alcance de este apéndice.

AUTOEVALUACIÓN

1. Indique, para cada una de las siguientes secuencias de estimaciones sucesivas de una raíz, si la sustitución sucesiva parece adecuada o si mejor recurriría a la sustitución sucesiva modificada o a un método de aceleración (señale cuál).
   (a) 165, 132, 163, 133, 162, 133, . . .
   (b) 43, 28, 26, 26.7, 26.71, . . .
   (c) 21.0, 21.2, 21.4, 21.59, 21.79, . . .
2. Suponga que $x^{(i)} = 14.0$, $f(x^{(i)}) = 13.0$ y está usando una sustitución sucesiva modificada con $p = 0.4$. ¿Cuál sería su siguiente estimación de la raíz?

A.2g Algoritmo de Wegstein

El procedimiento descrito en esta sección abarca la sustitución sucesiva y la sustitución sucesiva modificada como casos especiales, y además provee capacidad de aceleración.

1. Comience por elegir $x^{(1)}$. Calcule $f(x^{(1)})$ e iguale $x^{(2)} = f(x^{(1)})$. (Es decir, realice un paso de sustitución sucesiva.) Sea $k = 2$.
2. Calcule $f(x^{(k)})$.
3. Verifique la convergencia. Si $x^{(k)}$ y $f(x^{(k)})$ están lo bastante cercanas para cumplir con el criterio de convergencia, dé por terminado el procedimiento. Si no se logra la convergencia, calcule

$$w = \frac{f(x^{(k)}) - f(x^{(k-1)})}{x^{(k)} - x^{(k-1)}} \quad \textbf{(A.2-5a)}$$

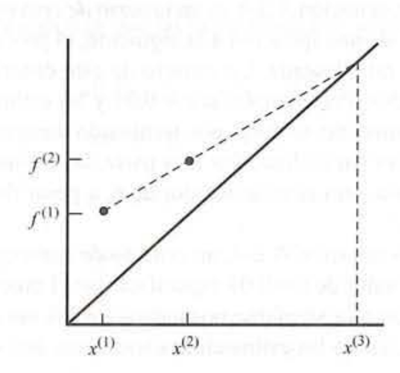
$$q = w/(w-1) \quad \textbf{(A.2-5b)}$$

4. Calcule

$$x^{(k+1)} = qx^{(k)} + (1-q)f(x^{(k)}) \quad \textbf{(A.2-6)}$$

5. Incremente k en 1 y regrese al paso 2.

No es difícil demostrar que el método de Wegstein equivale a generar dos puntos sobre la curva de $f(x)$ contra x y determinar como la siguiente estimación la intersección entre estos dos puntos y la línea de 45° [en la cual $x = f(x)$].



Si examina la ecuación A.2-6 observará que si el parámetro q es igual a cero, el procedimiento se reduce a una sustitución sucesiva; si q está entre 0 y 1, el procedimiento es una sustitución sucesiva modificada; y si q es negativo, el procedimiento implica aceleración.

AUTOEVALUACIÓN El esfuerzo para resolver la ecuación $x = f(x)$ comienza con dos pasos sucesivos de sustitución:

$$x = 2.00 \rightarrow f(x) = 2.30$$
$$x = 2.30 \rightarrow f(x) = 2.45$$

1. Calcule el siguiente valor de x usando el algoritmo de Wegstein.
2. Haga una gráfica de $f(x)$ contra x, indicando los dos puntos dados, y demuestre en ella que el valor calculado de x es el correcto.

A.2h Criterios de convergencia

Un problema común a todos los métodos iterativos de cálculo es saber cuándo detenerse. Un método iterativo casi nunca da una raíz precisa, sino más bien aproximaciones sucesivas que (si el método converge) se aproximan a la raíz cada vez más. No importa que haga los cálculos a mano o escriba un programa para ello, es necesario especificar en qué momento el punto está lo bastante cercano.

Suponga que se desea encontrar una solución para la ecuación $f(x) = 0$ por un método que dé estimaciones sucesivas $x^{(1)}, x^{(2)}$, etcétera. Varios criterios diferentes se pueden usar para determinar cuándo detener el procedimiento. El más directo pide la terminación cuando el valor absoluto de $f(x^{(i)})$ cae dentro de un intervalo especificado en torno a $f = 0$:

$$|f(x^{(i)})| < \varepsilon \qquad \textbf{(A.2-7)}$$

donde ε, la *tolerancia de convergencia*, se elige para que sea varios órdenes de magnitud más pequeña que los valores típicos de $f(x)$ en el rango que se explora. La reducción del valor de ε lleva a una estimación más precisa de la solución, pero aumenta el número de pasos (y, por tanto, el tiempo del cálculo) para llegar a ella. Hay maneras formales de elegir el valor de ε, pero es igual de fácil elegir un valor (por ejemplo, 0.0001 multiplicado por el valor de f en el primer valor supuesto para x), encontrar la raíz, luego reducir el valor de ε por un factor de 10, buscar de nuevo comenzando por el valor convergente previo y ver si la solución cambia lo suficiente como para que importe.

El criterio de convergencia (A.2-7) puede dar una solución falsa si la función $f(x)$ es casi horizontal en un rango amplio en torno a la raíz, de modo que $|f(x^{(i)})|$ puede ser menor que ε (cumpliendo con el criterio de convergencia) cuando $x^{(i)}$ aún esté muy lejos de la raíz. En este caso, sería más apropiado emplear alguno de los siguientes criterios de convergencia:

$$|x^{(i)} - x^{(i-1)}| < \varepsilon \qquad \textbf{(A.2-8)}$$

$$\frac{|x^{(i)} - x^{(i-1)}|}{x^{(i)}} < \varepsilon \qquad \textbf{(A.2-9)}$$

La ecuación A.2-8 es un *criterio de convergencia absoluto*. Si el valor de x cambia en proporción menor a ε de una iteración a la siguiente, el procedimiento se termina y se considera que el último valor de x es la raíz deseada. Lo estricto de este criterio para una ε dada depende de la magnitud de los valores estimados. Por ejemplo, si $\varepsilon = 0.01$ y las estimaciones sucesivas de x son 358,234.5 y 358, 234.6, el procedimiento no se daría por terminado aunque sin duda las estimaciones son lo bastante cercanas para cualquier fin realista. Por otra parte, las estimaciones sucesivas de 0.0003 y 0.0006 conducirían a la terminación para el mismo valor de ε, a pesar del hecho de que ambas estimaciones difieren por un factor de dos.

La ecuación A.2-9, un *criterio de convergencia relativo*, evita esta dificultad. Si se utiliza este criterio, un valor de $\varepsilon = 0.01$ especifica que el procedimiento se terminará cuando el valor de x cambie de una iteración a la siguiente por menos de 1% sin importar la magnitud de dicho valor. Este criterio no funciona cuando las estimaciones sucesivas de x convergen a un valor de cero.

A.2i Algoritmos para búsqueda de raíces de valores múltiples

Resolver n ecuaciones no lineales con n incógnitas casi siempre es un problema difícil y un tratamiento general está fuera del alcance de este libro. En esta sección presentamos varios métodos sin prueba ni explicaciones amplias. Si requiere detalles adicionales, debe consultar libros estándar sobre análisis numérico.

Tres métodos que pueden emplearse para encontrar los valores de $x_1,..., x_n$ que satisfacen a n ecuaciones simultáneas son extensiones de los métodos que se dan antes para problemas de variables únicas. Éstos son: (a) sustitución sucesiva, (b) el algoritmo de Wegstein, y (c) el método de Newton-Raphson (una extensión de variables múltiples de la regla de Newton). El ejemplo que concluye esta sección ilustra los tres algoritmos mencionados.

Sustitución sucesiva. Suponga que las ecuaciones pueden expresarse en la forma

$$\begin{aligned} x_1 &= f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n) \\ x_2 &= f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n) \\ &\vdots \\ x_n &= f_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) \end{aligned} \qquad \textbf{(A.2-10)}$$

(Un ciclo con n variables de corriente de desgarre cae dentro de esta categoría.) El método de sustitución sucesiva consiste en suponer valores para cada una de las n variables desconocidas, evaluar las funciones $f_1,...,f_n$, y usar los valores calculados como los siguientes estimados de las variables. El procedimiento se termina cuando todos los valores de las variables cumplen con un criterio específico de convergencia. Por ejemplo, si $x_i^{(k)}$ es el valor de la i-ésima variable en la k-ésima iteración, el procedimiento podría terminarse cuando

$$\frac{|x_i^{(k)} - x_i^{(k-i)}|}{x_i^{(k)}} < \varepsilon, \qquad i = 1,2,...,n \qquad \textbf{(A.2-11)}$$

Este método es simple, pero por lo general no es muy eficaz. Entre mayor es el número de variables, más tarda el procedimiento en alcanzar la convergencia si es que la alcanza. Casi siempre es preferible emplear los métodos de Wegstein o de Newton-Raphson, dependiendo de que las derivadas parciales de las funciones $f_1,...,f_n$ puedan ser evaluadas de manera analítica o no. (Utilice el método de Newton-Raphson si se pueden evaluar así; de lo contrario, intente el de Wegstein, pero no se sorprenda demasiado si no converge.)

Algoritmo de Wegstein. Si las ecuaciones por resolver tienen la forma de la ecuación A.2-10 [es decir, $x_i = f_i(x_1, x_2,..., x_n)$], suponga valores para las n variables y aplique a cada una por separado el procedimiento de la sección A.2g. Termine el proceso cuando los criterios de convergencia se satisfagan para todas las variables.

Este procedimiento funciona bastante bien si la función generadora depende casi en su totalidad de x_1, f_2 depende sólo de x_2, etcétera (es decir, si hay poca interacción entre las variables). Si éste no es el caso, por lo general la convergencia será muy difícil de lograr.

Método Newton-Raphson. Ahora suponga que las ecuaciones por resolver toman la forma

$$\begin{aligned} g_1(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \\ g_2(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ g_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \end{aligned} \qquad \textbf{(A.2-12)}$$

El *método de Newton-Raphson* es el que sigue:

1. Estime (o sólo suponga) los valores de las n variables $(x_1, x_2,..., x_n)$, llamando a las estimaciones $x_1^{(1)}, x_2^{(1)},..., x_n^{(1)}$. Sea $k = 1$ (el número de la iteración).

2. Evalúe los valores de las funciones $(g_1,\ldots, g_n)$ que corresponden a la estimación más reciente de los valores x_i:

$$g_i^{(k)} = g_i[x_1^{(k)}, \ldots, x_n^{(k)}], \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{A.2-13}$$

3. Si los valores de g_i se van a usar como base de una prueba de convergencia, declare que el procedimiento converge si

$$|g_i^{(k)}| < \varepsilon_i, \qquad i = 1, 2, \ldots, n$$

La tolerancia de convergencia para la i-ésima ecuación, ε_i, debe ser una fracción muy pequeña de los valores típicos de g_i (por ejemplo, $0.0001g_i^{(1)}$). Si el procedimiento no converge, vaya al paso 4.

4. Evalúe las derivadas parciales con respecto a cada variable

$$a_{ij} = \left(\frac{\partial g_i}{\partial x_j}\right) \text{ a } [x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \ldots, x_n^{(k)}] \tag{A.2-14}$$

5. Resuelva el siguiente conjunto de ecuaciones lineales para determinar las variables $d_1, d_2,\ldots, d_n$.

$$\begin{aligned} a_{11}d_1 + a_{12}d_2 + \cdots + a_{1n}d_n &= -g_1^{(k)} \\ a_{21}d_1 + a_{22}d_2 + \cdots + a_{2n}d_n &= -g_2^{(k)} \\ &\vdots \\ a_{n1}d_1 + a_{n2}d_2 + \cdots + a_{nn}d_n &= -g_n^{(k)} \end{aligned} \tag{A.2-15}$$

Si sólo hay dos o tres ecuaciones, puede resolverlas por técnicas algebraicas simples. Para resolver sistemas de ecuaciones más grandes deberá utilizar un programa de computadora.

6. Calcule el siguiente conjunto de valores x_i como sigue

$$x_i^{(k+1)} = x_i^{(k)} + d_i \tag{A.2-16}$$

7. Si los cambios en los valores de x se emplearán como base de una prueba de convergencia, declare que el procedimiento ha convergido a $[x_1^{(k+1)}, x_2^{(k+1)}, \ldots, x_n^{(k+1)}]$ si se satisface algún criterio absoluto o relativo de convergencia.

$$|d_i| < \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \ldots, n \qquad \text{o} \qquad |d_i / x_i^{(k)}| < \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \ldots, n$$

De lo contrario, aumente el valor de k en 1 (de modo que lo calculado en el paso 6 como $x_i^{(k+1)}$ sea ahora $x_1^{(k)}$ y regrese al paso 2.

El método de Newton-Raphson se basa en la linealización de las funciones $g_1,\ldots, g_n$ en torno a cada conjunto de raíces estimado y en una resolución de las ecuaciones lineales resultantes para obtener la siguiente estimación. (Si no tiene idea de lo que todo esto significa, no se preocupe.) Es un procedimiento eficaz para usarlo cuando es conveniente evaluar derivadas analíticas parciales de las funciones $g_1,\ldots, g_n$. Cuando sólo hay una ecuación ($n = 1$), el algoritmo se reduce a la regla de Newton (sección A.2e).

El siguiente ejemplo ilustra los tres métodos para resolver ecuaciones no lineales de variables múltiples descritas en esta sección.

EJEMPLO A.2-3 ***Solución de ecuaciones no lineales con variables múltiples***

Encuentre las soluciones de las siguientes ecuaciones simultáneas:

$$\begin{aligned} g_1(x, y) &= 2x + y - (x + y)^{1/2} - 3 = 0 \\ g_2(x, y) &= 4 - y - 5/(x + y) = 0 \end{aligned}$$

1. Por sustitución sucesiva.
2. Usando el algoritmo de Wegstein.
3. Mediante el método de Newton-Raphson.

En cada caso, emplee un valor inicial ($x = 2$, $y = 2$) y deténgase cuando los cambios relativos en x y y de una iteración a la siguiente sean, cada uno, menores de 0.001. (Vea la ecuación A.2-11.)

SOLUCIÓN

1. **Sustitución sucesiva.** Las ecuaciones $g_1 = 0$ y $g_2 = 0$ deben reescribirse para obtener expresiones explícitas para x y y. Una manera de hacerlo es la siguiente:

$$x_c = 0.5[3 - y_a + (x_a + y_a)^{1/2}]$$
$$y_c = 4 - 5/(x_a + y_a)$$

donde el subíndice "a" significa asumido y "c" calculado. Asumimos valores de x y y, recalculamos x y y empleando estas expresiones, y hacemos iteraciones hasta alcanzar la convergencia. Los cálculos se realizan como sigue:

	Valores supuestos		Valores calculados	
Iteración	*x*	*y*	*x*	*y*
1	2.000	2.000	1.500	2.750
2	1.500	2.750	1.156	2.824
3	1.156	2.824	1.086	2.744
4	1.086	2.744	1.107	2.694
5	1.107	2.694	1.128	2.684
6	1.128	2.684	1.134	2.688
7	1.134	2.688	1.133	2.692
8	1.133	2.692	1.132	2.693
9	1.1320	2.6929	1.1314	2.6928

Como los cambios relativos de x y y en la última iteración son, cada uno, menores de 0.001, el cálculo se termina en este punto y los valores finales se aceptan como las raíces de las dos ecuaciones dadas.

2. ***Algoritmo de Wegstein.*** Las mismas funciones se emplean para generar valores calculados de x y y a partir de valores asumidos, sólo que ahora las ecuaciones de la sección A.2g se utilizan para generar nuevos valores asumidos tras la primera iteración. Los resultados son los que se muestran en la tabla siguiente. (Compruebe la primera serie de números con una calculadora manual para asegurarse de que sabe cómo aplicar las fórmulas.)

	Valores supuestos		Valores calculados	
Iteración	*x*	*y*	*x*	*y*
1	2.000	2.000	1.500	2.750
2	1.500	2.750	1.156	2.824
3	0.395	2.832	0.982	2.450
4	1.092	2.641	1.146	2.660
5	1.162	2.651	1.151	2.689
6	1.150	2.670	1.142	2.691
7	1.123	2.694	1.130	2.690
8	1.136	2.690	1.133	2.693
9	1.1320	2.6919	1.1318	2.6924

En este caso, el método de Wegstein no aceleró la convergencia. De hecho, el gran salto en el valor de x en la iteración 3 (cuando se usó por primera vez el procedimiento de Wegstein) podría haber sido el primer síntoma de inestabilidad, pero el algoritmo se recuperó bien.

3. ***Método de Newton-Raphson.*** Las fórmulas necesarias son las siguientes:

$$g_1(x, y) = 2x + y - (x + y)^{1/2} - 3$$
$$g_2(x, y) = 4 - y - 5/(x + y)$$
$$a_{11}(x, y) = \partial g_1 / \partial x = 2 - 0.5(x + y)^{-1/2}$$
$$a_{12}(x, y) = \partial g_1 / \partial y = 1 - 0.5(x + y)^{-1/2}$$
$$a_{21}(x, y) = \partial g_2 / \partial x = 5/(x + y)^2$$
$$a_{22}(x, y) = \partial g_2 / \partial y = -1 + 5/(x + y)^2$$

Para este problema bidimensional, las ecuaciones A.2-15 se reducen a:

$$a_{11}d_1 + a_{12}d_2 = -g_1$$
$$a_{21}d_1 + a_{22}d_2 = -g_2$$

El procedimiento consiste en suponer valores de x y y; calcular g_1, g_2, a_{11}, a_{12}, a_{21} y a_{22} a partir de las fórmulas dadas; despejar d_1 y d_2 de las dos ecuaciones anteriores, y calcular las nuevas estimaciones de la raíz como

$$x_c = x_a + d_1$$
$$y_c = y_a + d_2$$

Entonces se aplica la prueba de convergencia y si los valores supuestos y los calculados no están lo bastante cercanos, los últimos valores se utilizan para reemplazar a los primeros y se repite el cálculo. A continuación se muestran los resultados:

	Valores supuestos		**Valores calculados**	
Iteración	x	y	x	y
1	2.000	2.000	1.130	2.696 (*verifíquelo*)
2	1.130	2.696	1.1315	2.6925
3	1.1315	2.6925	1.1315	2.6925

La superioridad del método de Newton-Raphson respecto a otros es evidente en este ejemplo, y es todavía más evidente cuando deben resolverse más de dos ecuaciones de manera simultánea. En general, cuando se disponga de derivadas analíticas, se recomienda usar el método de Newton-Raphson para resolver ecuaciones algebraicas no lineales múltiples.

Apéndice A.3 INTEGRACIÓN NUMÉRICA

En el capítulo 8 demostramos que el cambio de entalpia asociado con el calentamiento o enfriamiento de una sustancia se evalúa integrando la capacidad calorífica de la sustancia $C_p(T)$ de la temperatura inicial a la final. Éste es uno de los muchos casos que encontrará en el análisis de procesos en los que se requiere una integración como parte de la solución de un problema.

Con frecuencia ocurre que los valores requeridos de las integrales definidas no pueden obtenerse por los métodos de cálculo elemental. Por ejemplo, si es necesario evaluar una expresión como la siguiente:

$$\int_0^{10} e^{-x^3}\, dx$$

no serán de ayuda un libro de cálculo ni una tabla de integrales; simplemente no existe una expresión analítica para la integral de $\exp(-x^3)$.

Sin embargo, es posible sustituir cualquier operación matemática, como la diferenciación o integración, con una serie de operaciones aritméticas que dan el mismo resultado aproximado. Las operaciones aritméticas por lo general son sencillas, pero numerosas y repetitivas, y en consecuencia son ideales para la computadora.

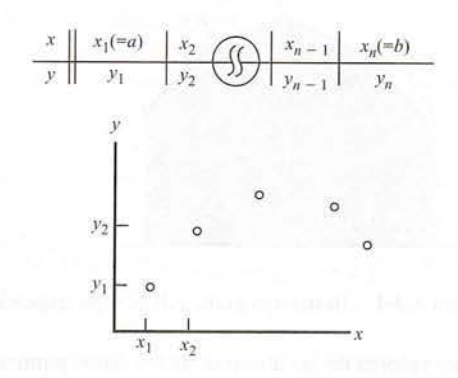
A.3a Cuadratura

El problema general que discutiremos es la evaluación de una integral definida:

$$I = \int_a^b y(x)\, dx \tag{A.3-1}$$

Hay varias razones posibles por las cuales quizá no podría evaluar I de manera analítica: $y(x)$ puede ser una función analítica no integrable, como $\exp(-x^3)$, o una serie de datos puntuales tabulados (x, y) o una gráfica de y contra x.

Se requiere un método de **integración numérica** (también llamado **cuadratura**) para evaluar I en cualquiera de estos casos. Las técnicas específicas que presentaremos son algebraicas, pero el método general para resolver el problema se visualiza mejor mediante una gráfica. Por el momento, supondremos que todo lo que tenemos para relacionar x con y es una tabla de datos puntuales, que pueden marcarse en una gráfica de x contra y.

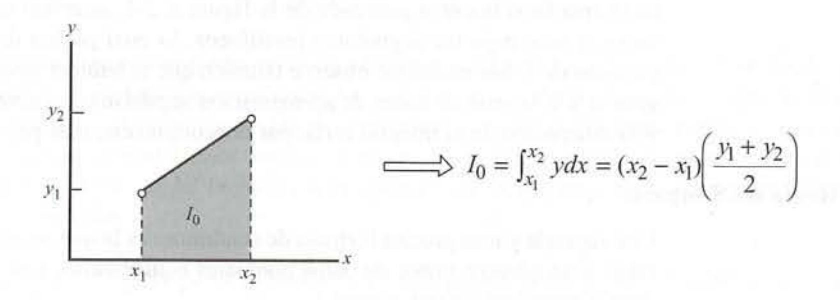


La integral que se desea evaluar (I de la ecuación A.3-1) es igual al área bajo la curva continua de y contra x, pero no se dispone de esta curva; sólo conocemos los valores de la función en los datos puntuales discretos. El procedimiento que se sigue por lo general es ajustar funciones aproximadas a los datos puntuales, y después integrarlas de manera analítica.

Las numerosas fórmulas de cuadratura que existen sólo difieren por la elección de funciones para ajustarlas a los datos puntuales. Dos de las aproximaciones más sencillas consisten en ajustar líneas rectas entre puntos sucesivos y sumar el área bajo las líneas, y ajustar parábolas a tripletes sucesivos de puntos y sumar las áreas bajo dichas parábolas. Estas aproximaciones conducen a las fórmulas de cuadratura que se conocen, en forma respectiva, como **regla trapezoidal** y **regla de Simpson**. A continuación discutiremos cada una de ellas.

A.3b La regla trapezoidal

El área bajo la línea que pasa por (x_1, y_1) y (x_2, y_2) en una gráfica de y contra x, se calcula con facilidad.



El área bajo una serie de puntos de x_1 a x_n se obtiene por la sumatoria de estos términos:

$$I = \tfrac{1}{2}\,[(x_2 - x_1)(y_1 - y_2) + (x_3 - x_2)(y_2 + y_3) + \cdots + (x_n - x_{n-1})(y_{n-1} + y_n)$$

$$\Downarrow$$

Regla trapezoidal:

$$\int_{x_1}^{x_n} y(x)\,dx \approx \tfrac{1}{2}\sum_{j=1}^{n-1}(x_{j+1} - x_j)(y_j + y_{j+1}) \qquad \textbf{(A.3-2)}$$

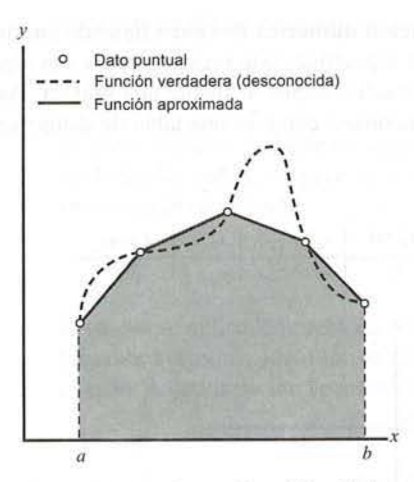


Figura A.3-1 Ilustración gráfica de la regla trapezoidal.

Si los valores de las abscisas de los datos puntuales están espaciados a intervalos iguales, entonces la regla trapezoidal se simplifica a

$$I = \frac{h}{2}\left[(y_1 + y_2) + (y_2 + y_3) + \cdots + (y_{n-1} + y_n)\right]$$

$$\Downarrow$$

Regla trapezoidal—intervalos iguales:

$$\boxed{\int_{x_1}^{x_n} y(x)dx \approx \frac{h}{2}\left(y_1 + y_n + 2\sum_{j=2}^{n-1} y_j\right)} \qquad \textbf{(A.3-3)}$$

donde h es la distancia entre los valores de x de los datos puntuales adyacentes. Observe que para usar la regla trapezoidal no es necesario graficar nada —basta con sustituir los datos tabulados en las ecuaciones A.3-2 o (para espaciamientos iguales) A.3-3.

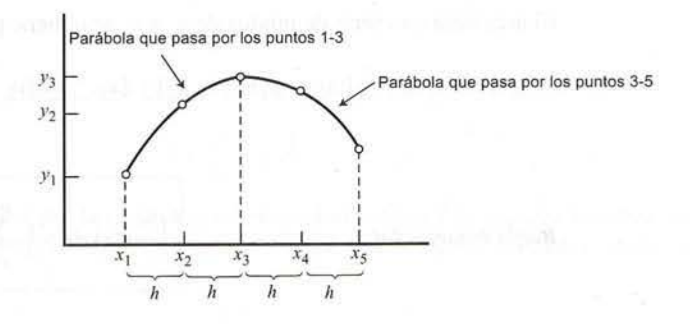
La regla trapezoidal es una aproximación, como todas las demás fórmulas de cuadratura. La figura A.3-1 ilustra la naturaleza del error introducido por su uso. La integral que se va a evaluar

$$I = \int_a^b y(x)\,dx$$

es el área bajo la curva punteada de la figura A.3-1, mientras que la regla trapezoidal, ecuación A.3-2, daría el área bajo los segmentos rectilíneos, lo cual podría diferir de manera significativa del valor correcto de I. Sin embargo, observe también que si hubiera muchos más datos puntuales en el intervalo entre a y b, la serie de líneas de aproximación seguirían a la curva punteada en forma mucho más cercana, y la estimación de la integral sería, por concomitancia, más precisa.

A.3c Regla de Simpson

Una segunda y más precisa fórmula de cuadratura es la que se emplea con mayor frecuencia. Sólo es aplicable a un número impar de datos puntuales equidistantes y se basa en ajustar funciones parabólicas a grupos sucesivos de tres puntos.



Se puede demostrar, después de un buen número de operaciones algebraicas, que el área debajo de una parábola que pasa por los puntos equidistantes (x_1, y_1), (x_2, y_2) y (x_3, y_3) es

$$I_0 = \frac{h}{3}(y_1 + 4y_2 + y_3$$

donde h es el intervalo entre valores sucesivos de x. En consecuencia, el área bajo una serie de parábolas de este tipo ajustadas a n puntos equidistantes es

$$I = \frac{h}{3}[(y_1 + 4_{y2} + y_3) + (y_3 + 4_{y4} + y_5) + \cdots + (y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_n)]$$

$$\Downarrow$$

Regla de Simpson:

$$\int_{x_1}^{x_n} y(x)\,dx \approx \frac{h}{3}\left(y_1 + y_n + 4\sum_{\substack{j=2,\\4,\ldots,\\n-1}} y_j + 2\sum_{\substack{j=3,\\5,\ldots,\\n-2}} y_j \right) \quad \text{(A.3-4)}$$

Si cuenta con un número par de datos puntuales, puede integrarlos todos, excepto el primer o el último subintervalo (omita aquél que contribuya menos a la integral) utilizando la regla de Simpson, y sobre el subintervalo restante empleando la regla trapezoidal.

EJEMPLO A.3-1 ***Regla de Simpson***

La capacidad calorífica de un gas se tabula a una serie de temperaturas:

T(°C)	20	50	80	110	140	170	200	230
C_p[J/(mol·°C)]	28.95	29.13	29.30	29.48	29.65	29.82	29.99	30.16

Calcule el cambio de entalpia para 3.00 g-mol de este gas que va de 20°C a 230°C.

SOLUCIÓN

$$\Delta H(J) = n\int_{20°C}^{230°C} C_p\,dT$$

Los datos puntuales son equidistantes en la variable independiente (T), de modo que se puede aplicar la regla de Simpson a la integración; pero como hay un número par de puntos, se debe aplicar la regla trapezoidal en el primer o el último intervalo de temperatura. Como C_p aumenta con la temperatura, aplicaremos la regla trapezoidal menos precisa al intervalo de 20°C a 50°C y emplearemos la regla de Simpson de 50°C a 230°C. Si ΔT (= 30°C) es el intervalo de temperatura entre datos puntuales, las ecuaciones A.3-3 y A.3-4 dan

$$\int_{T_1}^{T_a} C_p\,dT \approx \frac{\Delta T}{2}(C_{p1} + C_{p2}) + \frac{\Delta T}{3}[C_{p2} + C_{p8} + 4(C_{p3} + C_{p5} + C_{p7}) + 2(C_{p4} + C_{p6})]$$

$$= 6208 \text{ J/mol}$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta H = (3.00 \text{ mol})(6208 \text{ J/mol}) = \boxed{1.86 \times 10^4 \text{ J}}$$

La regla trapezoidal es exacta si la función a integrar es, de hecho, lineal en cada intervalo entre datos puntuales, mientras que la regla de Simpson es exacta si la función real es parabólica o *cúbica* en cada intervalo. (El último punto está lejos de ser evidente; para comprobarlo, consulte cualquier referencia de análisis numérico.)

A.3d Integración numérica de funciones analíticas

Cuando se tiene una expresión analítica para un integrando $y(x)$, pero no se puede llevar a cabo la integración de $x = a$ a $x = b$ de manera analítica, el procedimiento consiste en evaluar y para una serie de valores de x de a hasta b —es decir, generar una tabla de datos— y después usar una fórmula de cuadratura como la regla de Simpson para estimar la integral. Ahora, sin embargo, debe elegir el número de evaluaciones de $y(x)$ a efectuar.

Por regla general, la precisión de la fórmula de cuadratura aumenta con el número de puntos en el intervalo de integración, pero lo mismo sucede con el tiempo necesario para los cálculos. La elección del número de puntos para suministrar una combinación adecuada de exactitud y tiempo breve de computación puede hacerse usando técnicas sofisticadas de análisis numérico, pero con frecuencia el método simple de prueba y error es más que suficiente. Un procedimiento común consiste en evaluar la integral empleando (por ejemplo) 9 puntos, después 17, luego 33, etcétera ($n_{\text{nuevo}} = 2n_{\text{antiguo}} - 1$), hasta que los valores calculados de manera sucesiva concuerden dentro de una tolerancia específica. El último valor debe ser una buena aproximación del valor exacto de la integral.

AUTOEVALUACIÓN Suponga que $f(x) = x^3 + 4$. Evalúe $\int_0^4 f(x)\,dx$:

1. En forma analítica.
2. Empleando la regla trapezoidal, con puntos en $x = 0, 1, 2, 3, 4$.
3. Usando la regla de Simpson con puntos en $x = 0, 1, 2, 3, 4$. Explique la relación entre las respuestas a los incisos 1 y 3.

Apéndice B

Tablas de propiedades físicas

TABLA		PÁGINAS
B.1	Datos selectos de propiedades físicas	632–638
B.2	Capacidades caloríficas	639–641
B.3	Presión de vapor del agua	642–643
B.4	Constantes de la ecuación de Antoine	644–645
B.5	Propiedades del vapor saturado: tabla de temperaturas	646–647
B.6	Propiedades del vapor saturado: tabla de presiones	648–653
B.7	Propiedades del vapor sobrecalentado	654–655
B.8	Entalpias específicas de gases selectos: unidades SI	
B.9	Entalpias específicas de gases selectos: unidades	656
	del Sistema Americano de Ingeniería	656
B.10	Capacidades caloríficas atómicas para la regla de Kopp	657
B.11	Calores integrales de solución y mezcla a 25°C	657

Tabla B.1 Datos selectos de propiedades físicas[a]

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	GE (20°/4°)	T_m(°C)[b]	$\Delta\hat{H}_m(T_m)$[c,j] kJ/mol	T_b(°C)[d]	$\Delta\hat{H}_v(T_b)$[e,j] kJ/mol	T_c(K)[f]	P_c(atm)[g]	$(\Delta\hat{H}_f^\circ)$[h,j] kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c)$[i,j] kJ/mol
Acetaldehído	CH_3CHO	44.05	$0.783^{18°}$	−123.7	–	20.2	25.1	461.0	–	−166.2(g)	−1192.4(g)
Acetato de etilo	$C_4H_8O_2$	88.10	0.901	−83.8	–	77.0	–	523.1	37.8	−463.2(l)	−2246.4(l)
										−426.8(g)	–
Acetato de metilo	$C_3H_6O_2$	74.08	0.933	−98.9	–	57.1	–	506.7	46.30	−409.4(l)	−1595(l)
Acetileno	C_2H_2	26.04	–	–	–	−81.5	17.6	309.5	61.6	+226.75(g)	−1299.6(g)
Acetona	C_3H_6O	58.08	0.791	−95.0	5.69	56.0	30.2	508.0	47.0	−248.2(l)	−1785.7(l)
										−216.7(g)	−1821.4(g)
Ácido acético	CH_3COOH	60.05	1.049	16.6	12.09	118.2	24.39	594.8	57.1	−486.18(l)	−871.69(l)
										−438.15(g)	−919.73(g)
Ácido benzoico	$C_7H_6O_2$	122.12	$1.266^{15°}$	122.2	–	249.8	–	–	–	–	−3226.7(g)
Ácido fórmico	CH_2O_2	46.03	1.220	8.30	12.68	100.5	22.25	–	–	−409.2(l)	−262.8(l)
										−362.6(g)	–
Ácido fosfórico	H_3PO_4	98.00	$1.834^{18°}$	42.3	10.54	($-\frac{1}{2}H_2O$ a 213°C)		–	–	−1281.1(c)	–
										−1278.6(ac),	–
										$1H_2O$	
Ácido nítrico	HNO_3	63.02	1.502	−41.6	10.47	86	30.30	–	–	−173.23(l)	–
										−206.57(ac)	
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4$	90.04	1.90		Se descompone a 186°C			–		−826.8(c)	−251.9(s)
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.08	$1.834^{18°}$	10.35	9.87	Se descompone a 340°C		–	–	−811.32(l)	–
										−907.51(ac)	–
Agua	H_2O	18.016	$1.00^{4°}$	0.00	6.0095	100.00	40.656	647.4	218.3	−285.84(l)	–
										−241.83(g)	–
Alcohol bencílico	C_7H_8O	108.13	1.045	−15.4	–	205.2	–	–	–	–	−3741.8(l)
Alcohol etílico (etanol)	C_2H_5OH	46.07	0.789	−114.6	5.021	78.5	38.58	516.3	63.0	−277.63(l)	−1366.91(l)
										−235.31(g)	−1409.25(g)
Alcohol isopropílico	C_3H_5OH	60.09	0.785	−89.7	–	82.24	–	508.8	53.0	−310.9(l)	−1986.6(l)
Alcohol metílico (metanol)	CH_3OH	32.04	0.792	−97.9	3.167	64.7	35.27	513.20	78.50	−238.6(l)	726.6(l)
										−201.2(g)	−764.0(g)
Alcohol *n*-propílico	C_3H_5OH	60.09	0.804	−127	–	97.04	–	536.7	49.95	−300.70(l)	−2010.4(l)
										−255.2(g)	−2068.6(g)

Amoniaco	NH_3	17.03	–	−77.8	5.653	−33.43	23.351	405.5	111.3	−67.20(l) −46.19(g)	 −382.58(g)
Anilina	C_6H_7N	93.12	1.022	−6.3	–	184.2	–	699	52.4	–	–
Azufre (monoclínico)	S_8	256.53	1.96	119	14.17	444.6	83.7	–	–	+0.30(c)	–
Azufre (rómbico)	S_8	256.53	2.07	113	10.04	444.6	83.7	–	–	0(c)	–
Benceno	C_6H_6	78.11	0.879	5.53	9.837	80.10	30.765	562.6	48.6	+48.66(l) +82.93(g)	−3267.6(l) −3301.5(g)
Benzaldehído	C_6H_5CHO	106.12	1.046	−26.0	–	179.0	38.40	–	–	−88.83(l) −40.04(g)	−3520.0(l) –
Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3$	84.01	2.20		Se descompone a 270°C			–	–	−945.6(c)	–
Bisulfato de sodio	$NaHSO_4$	120.07	2.742	–	–	–	–	–	–	−1126.3(c)	–
Bromo	Br_2	159.83	3.119	−7.4	10.8	58.6	31.0	584	102	0(l)	–
Bromuro de etilo	C_2H_5Br	108.98	1.460	−119.1	–	38.2	–	504	61.5	−54.4(g)	–
Bromuro de hidrógeno	HBr	80.92	–	−86	–	−67	–	–	–	−36.23(g)	–
1.2-butadieno	C_4H_6	54.09	–	−136.5	–	10.1	–	446	–	–	–
1.3-butadieno	C_4H_6	54.09	–	−109.1	–	−4.6	–	425	42.7	–	–
n-butano	C_4H_{10}	58.12	–	−138.3	4.661	−0.6	22.305	425.17	37.47	−147.0(l) −124.7(g)	−2855.6(l) −2878.5(g)
1-Buteno	C_4H_8	56.10	–	−185.3	3.8480	−6.25	21.916	419.6	39.7	+1.17(g)	−2718.6(g)
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	100.09	2.93			Se descompone a 825°C				−1206.9(c)	–
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	105.99	2.533		Se descompone a 854°C			–	–	−1130.9(c)	–
Carbono (grafito)	C	12.010	2.26	3600	46.0	4200	–	–	–	0(c)	−393.51(c)
Carburo de calcio	CaC_2	64.10	$2.22^{18°}$	2300	–	–	–	–	–	−62.76(c)	–
Cianuro de hidrógeno	HCN	27.03	–	−14	–	26	–	–	–	+130.54(g)	–

(*continúa*)

Tabla B.1 (Continuación.)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	GE (20°/4°)	$T_m(°C)^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(°C)^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c(K)^f$	$P_c(atm)^g$	$(\Delta\hat{H}_f°)^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c)^{i,j}$ kJ/mol
Cianuro de sodio	$NaCN$	49.01	–	562	16.7	1497	155	–	–	–89.79(c)	–
Ciclohexano	C_6H_{12}	84.16	0.779	6.7	2.677	80.7	30.1	553.7	40.4	–156.2(l) 123.1(l)	–3919.9(l) –3953.0(g)
Ciclopentano	C_5H_{10}	70.13	0.745	–93.4	0.609	49.3	27.30	511.8	44.55	–105.9(l) –77.2(g)	–3290.9(l) –3319.5(g)
Cinc	Zn	65.38	7.140	419.5	6.674	907	114.77	–	–	0(c)	–
Cloro	Cl_2	70.91	–	–101.00	6.406	–34.06	20.4	417.0	76.1	0(g)	–
Clorobenceno	C_6H_5Cl	112.56	1.107	–45	–	132.10	36.5	632.4	44.6	–	–
Cloroetano	C_2H_5Cl	Ver cloruro de etilo									
Cloroformo	$CHCl_3$	119.39	1.489	–63.7	–	61.0		536.0	54.0	–131.8(l)	–373(l)
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	110.99	$2.152^{15°}$	782	28.37	>1600	–	–	–	–794.96(c)	–
Cloruro de etilo	C_2H_5Cl	64.52	$0.903^{15°}$	–138.3	4.452	13.1	24.7	460.4	52.0	–105.0(g)	–
Cloruro de hidrógeno	HCl	36.47	–	–114.2	1.99	–85.0	16.1	324.6	81.5	–92.31(g)	–
Cloruro de magnesio	$MgCl_2$	95.23	$2.325^{25°}$	714	43.1	1418	136.8	–	–	–641.8(c)	–
Cloruro de metilo	CH_3Cl	50.49	–	–97.9	–	–24	–	416.1	65.80	–81.92(g)	–
Cloruro de sodio	$NaCl$	58.45	2.163	808	28.5	1465	170.7	–	–	–411.0(c)	–
Cobre	Cu	63.54	8.92	1083	13.01	2595	304.6	–		0(c)	–
n-Decano	$C_{10}H_{22}$	142.28	0.730	–29.9	–	173.8	–	619.0	20.8	–249.7(l) –	–6778.3(l) –6829.7(g)
Dióxido de azufre	SO_2	64.07	–	–75.48	7.402	–10.02	24.91	430.7	77.8	–296.90(g)	–
Dióxido de carbono	CO_2	44.01	–	–56.6 a 5.2 atm	8.33	(Se sublima a –78°C)		304.2	72.9	–412.9(l) –393.5(g)	– –
Dióxido de nitrógeno	NO_2	46.01	–	–9.3	7.335	21.3	14.73	431.0	100.0	+33.8(g)	–
Dióxido de silicio	SiO_2	60.09	2.25	1710	14.2	2230	–	–	–	–851.0(c)	–
Disulfuro de carbono	CS_2	76.14	$1.261^{22°/20°}$	–112.1	4.39	46.25	26.8	552.0	78.0	+87.9(l) +115.3(g)	–1075.2(l) 1102.6(g)

Etano	C_2H_6	30.07	–	–183.3	2.859	–88.6	14.72	305.4	48.2	–84.67(g)	–1559.9(g)
Éter dietílico	$(C_2H_5)_2O$	74.12	$0.708^{25°}$	–116.3	7.30	34.6	26.05	467	35.6	–272.8(l)	–2726.7(l)
3-Etil hexano	C_8H_{18}	114.22	0.717	–	–	118.5	34.27	567.0	26.4	–250.5(l)	–5407.1(l)
										–210.9(g)	–5509.8(g)
Etilbenceno	C_8H_{10}	106.16	0.867	–94.67	9.163	136.2	35.98	619.7	37.0	–12.46(l)	–4564.9(l)
										+29.79(g)	–4607.1(g)
Etilén glicol	$C_2H_6O_2$	62.07	$1.113^{19°}$	–13	11.23	197.2	56.9	–	–	–451.5(l)	–1179.5(l)
										–387.1(g)	–
Etileno	C_2H_4	28.05	–	–169.2	3.350	–103.7	13.54	283.1	50.5	+52.28(g)	–1410.99(g)
Fenol	C_6H_5OH	94.11	$1.071^{25°}$	42.5	11.43	181.4	–	692.1	60.5	–158.1(l)	–3063.5(s)
										–90.8(g)	–
Fluoruro de hidrógeno	HF	20.0	–	–83	–	20	–	503.2	–	–268.6(g)	–
										–316.9(ac, 200)	–
Formaldehído	H_2CO	30.03	$0.815^{-20°}$	–92	–	–19.3	24.48	–	–	–115.90(g)	–563.46(g)
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	310.19	3.14	1670	–	–	–	–	–	–4138(c)	–
Fósforo (blanco)	P_4	123.90	1.82	44.2	2.51	280	49.71	–	–	–	–
Fósforo (rojo)	P_4	123.90	2.20	590^{43atm}	81.17	Se enciende con el aire, a 725°C			–	–	–17.6(c) –
										0(c)	
Glicerol	$C_3H_8O_3$	92.09	$1.260^{50°}$	18.20	18.30	290.0	–	–	–	–665.9(l)	–1661.1(l)
Helio	He	4.00	–	–269.7	0.02	–268.9	0.084	5.26	2.26	0(g)	–
n-Heptano	C_7H_{16}	100.20	0.684	–90.59	14.03	98.43	31.69	540.2	27.0	–224.4(l)	–4816.9(l)
										–187.8(g)	–4853.5(g)
n-Hexano	C_6H_{14}	86.17	0.659	–95.32	13.03	68.74	28.85	507.9	29.9	–198.8(l)	–4163.1(l)
										–167.2(g)	–4194.8(g)
Hidrógeno	H_2	2.016	–	–259.19	0.12	–252.76	0.904	33.3	12.8	0(g)	–285.84(g)
Hierro	Fe	55.85	7.7	1535	15.1	2800	354.0	–	–	0(c)	–
Hidróxido de amonio	NH_4OH	35.03	–	–	–	–	–	–	–	–366.48(ac)	–
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	74.10	2.24			($-H_2O$ A 580°C)				–986.59(c)	–
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	58.43	2.4		Se descompone a 350°C				–		
Hidróxido de sodio	NaOH	40.00	2.130	319	8.34	1390	–	–	–	–426.6(c)	–
										–469.4(ac)	–

(*continúa*)

Tabla B.1 (Continuación.)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	GE (20°/4°)	T_m(°C)[b]	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	T_b(°C)[d]	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	T_c(K)[f]	P_c(atm)[g]	$(\Delta\hat{H}_f^\circ)^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c)^{i,j}$ kJ/mol
Isobutano	C_4H_{10}	58.12	–	–159.6	4.540	–11.73	21.292	408.1	36.0	–158.4(l)	–2849.0(l)
										–134.5(g)	–2868.8(g)
Isopentano	C_5H_{12}	72.15	$0.62^{19°}$	–160.1	–	27.7	–	461.00	32.9	–179.3(l)	–3507.5(l)
										–152.0(g)	–3529.2(g)
Magnesio	Mg	24.32	1.74	650	9.2	1120	131.8	–	–	0(c)	–
Mercurio	Hg	200.61	13.546	–38.87	–	–356.9	–	–	–	0(c)	–
Metano	CH_4	16.04	–	–182.5	0.94	–161.5	8.179	190.70	45.8	–74.85(g)	–890.36(g)
Metil amina	CH_5N	31.06	$0.699^{-11°}$	–92.7	–	–6.9	–	429.9	73.60	–28.0(g)	–1071.5(l)
Metil etil cetona	C_4H_8O	72.10	0.805	–87.1	–	78.2	32.0	–	–	–	–2436(l)
Monóxido de carbono	CO	28.01	–	–205.1	0.837	–191.5	6.042	133.0	34.5	–110.52(g)	–282.99(g)
Naftaleno	$C_{10}H_8$	128.16	1.145	80.0	–	217.8	–	–	–	–	–5157(g)
Níquel	Ni	58.69	8.90	1452	–	2900	–	–	–	0(c)	–
Nitrato de amonio	NH_4NO_3	80.05	$1.725^{25°}$	169.6	5.4	se descompone a 210°C				–365.14(c)	–
										–399.36(ac)	–
Nitrato de sodio	$NaNO_3$	85.00	2.257	310	15.9	Se descompone a 380°C			–	–466.7(c)	–
Nitrito de sodio	$NaNO_2$	69.00	$2.168^{0°}$	271	–	Se descompone a 320°C			–	–359.4(c)	–
Nitrobenceno	$C_6H_5O_2N$	123.11	1.203	5.5	–	210.7	–	–	–	–	–3092.8(l)
Nitrógeno	N_2	28.02	–	–210.0	0.720	–195.8	5.577	126.20	33.5	0(g)	–
n-Nonano	$C_9H_2$0	128.25	0.718	–53.8	–	150.6	–	595	23.0	–229.0(l)	–6124.5(l)
											–6171.0(g)
n-Octano	C_8H_{18}	114.22	0.703	–57.0	–	125.5	–	568.8	24.5	–249.9(l)	–5470.7(l)
										–208.4(g)	–5512.2(g)
Óxido de calcio	CaO	56.08	3.32	2570	50	2850	–	–	–	–635.6(c)	–
Óxido de magnesio	MgO	40.32	3.65	2900	77.4	3600	–	–	–	–601.8(c)	–
Óxido de plomo	PbO	223.21	9.5	886	11.7	1472	213	–	–	–219.2(c)	–
Óxido férrico	Fe_2O_3	159.70	5.12			Se descompone a 1560°C				–822.2(c)	–
Óxido ferroso	FeO	71.85	5.7	–	–	–	–	–	–	–2.66.5(c)	–
Óxido nítrico	NO	30.01	–	–163.6	2.301	–151.8	13.78	179.20	65.0	+90.37(g)	–
Óxido nitroso	N_2O	44.02	$1.226^{-89°}$	–91.1	–	–88.8	–	309.5	71.70	+81.5(g)	–
Oxígeno	O_2	32.00	–	–218.75	0.444	–182.97	6.82	154.4	49.7	0(g)	–

n-Pentano	C_5H_{12}	72.15	$0.63^{18°}$	−129.6	8.393	36.07	25.77	469.80	33.3	−173.0(l) −146.4(g)	−3509.5(l) −3536.1(g)
1-Penteno	C_5H_{10}	70.13	0.641	−165.2	4.94	29.97		474	39.9	−20.9(g)	−3375.8(g)
Pentóxido de fósforo	P_2O_5	141.95	2.387		Se sublima a 250°C			–	–	−1506.2(c)	–
Pentóxido de nitrógeno	N_2O_5	108.20	$1.63^{18°}$	30	–	47	–	–	–	–	–
Plomo	Pb	207.21	$11.337^{20°/20°}$	327.4	5.10	1750	179.9	–		0(c)	–
Propano	C_3H_8	44.09	–	−187.69	3.52	−42.07	18.77	369.9	42.0	−119.8(l) −103.8(g)	−2204.0(l) −2220.0(g)
n-Propil-benceno	C_9H_{12}	120.19	0.862	−99.50	8.54	159.2	38.24	638.7	31.3	−38.40(l) +7.82(g)	−5218.2(l) −5264.48(g)
Propileno	C_3H_6	42.08	–	−185.2	3.00	−47.70	18.42	365.1	45.4	+20.41(g)	−2058.4(g)
Silicato de calcio	$CaSiO_3$	116.17	2.915	1530	48.62	–	–	–	–	−1584(c)	–
Sulfato cúprico	$CuSO_4$	159.61	$3.606^{15°}$			Se descompone a > 600°C				−769.9(c) −843.1(ac)	–
Sulfato de amonio	$(NH_4)_2SO_4$	132.14	1.769	513	–		Se descompone a 513°C tras la fusión			−1179.3(c) −1173.1(ac)	
Sulfato de calcio	$CaSO_4$	136.15	2.96	–	–	–	–	–	–	−1432.7(c) −1450.4(ac)	–
Sulfato de calcio (yeso)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172.18	2.32		($-1.5\ H_2O$ a 128°C)		–	–	–	−2021(c)	–
Sulfato de sodio	$NaSO_4$	142.05	2.698	890	24.3	–	–	–	–	−1384.5(c)	–
Sulfito de sodio	Na_2SO_3	126.05	$2.633^{15°}$		Se descompone			–	–	−1090.3(c)	–
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	34.08	–	−85.5	2.38	−60.3	18.67	373.6	88.9	−19.96(g)	−562.59(g)
Sulfuro de sodio	Na_2S	78.05	1.856	950	6.7	–	–	–	–	−373.2(c)	–
Sulfuro ferroso	FeS	87.92	4.84	1193	–	–	–	–	–	−95.1(c)	–
Tetracloruro de carbono	CCl_4	153.84	1.595	−22.9	2.51	76.7	30.0	556.4	45.0	−139.5(l) −106.7(g)	−352.2(l) −385.0(g)
Tetróxido de nitrógeno	N_2O_4	92.0	1.448	−9.5	–	21.1	–	431.0	99.0	+9.3(g)	–
Tiosulfato de sodio	$Na_2S_2O_3$	158.11	1.667	–	–	–	–	–	–	−1117.1(c)	–

(*continúa*)

Tabla B.1 (Continuación.)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	GE (20°/4°)	$T_m(°C)^b$	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b(°C)^d$	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c(K)^f$	$P_c(atm)^g$	$(\Delta\hat{H}_f^o)^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c)^{i,j}$ kJ/mol
Tolueno	C_7H_8	92.13	0.866	–94.99	6.619	110.62	33.47	593.9	40.3	+12.00(l) +50.00(g)	–3909.9(l) –3947.9(g)
Trióxido de azufre	SO_3	80.07	–	16.84	25.48	43.3	41.80	491.4	83.8	–395.18(g)	–
m-Xileno	C_8H_{10}	106.16	0.864	–47.87	11.569	139.10	36.40	619	34.6	–25.42(l) +17.24(g)	–4551.9(l) –4594.5(g)
o-Xileno	C_8H_{10}	106.16	0.880	–25.18	13.598	144.42	36.82	631.5	35.7	–24.44(l) +18.99(g)	–4552.9(l) –4596.3(g)
p-Xileno	C_8H_{10}	106.16	0.861	13.26	17.11	138.35	36.07	618	33.9	–24.43(l) 17.95(g)	–4552.91(l) –4595.2(g)
Yodo	I_2	253.8	4.93	113.3	–	184.2	–	826.0	–	0(c)	–

[a] Adaptado en parte de D. M. Himmelblau. *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*. 3ª. edición. © 1974. tablas D.1 y F.1 Adaptado con autorización de Prentice-Hall. Inc., Englewood Cliffs. NJ.

[b] Punto de fusión a 1 atm.

[c] Calor de fusión a T_m y 1 atm.

[d] Punto de ebullición a 1 atm.

[e] Calor de vaporización a T_b y 1 atm.

[f] Temperatura crítica.

[g] Presión crítica.

[h] Calor de formación a 25°C y 1 atm.

[i] Calor de combustión a 25°C y 1 atm. Los estados estándar de los productos son CO_2(g), H_2O(l), SO_2(g), HCl(ac) y N_2(g). Para calcular $\Delta\hat{H}^o_c$ con H_2O(g) como producto, sume $44.01n_w$ al valor tabulado, donde n_w = moles de H_2O formados/moles de combustible quemados.

[j] Para transformar $\Delta\hat{H}$ a kcal/mol, divida el valor dado ente 4.184; para convertir a Btu/lb/mol, multiplique por 430.28.

Tabla B.2 Capacidades caloríficas[a]

Forma 1: C_p[kJ/mol·°C)] o [kJ/(mol·K)] = $a + bT + cT^2 + dT^3$
Forma 2: C_p[kJ/mol·°C)] o [kJ/(mol·K)] = $a + bT + cT^{-2}$

Ejemplo: $(C_p)_{\text{acetona(g)}} = 0.07196 + (20.10 \times 10^{-5})T - (12.78 \times 10^{-8})T^2 + (34.76 \times 10^{-12})T^3$, donde T está en °C.

Nota: Las fórmulas para gases se aplican en forma estricta a presiones lo bastante bajas para que la ecuación de estado de los gases ideales sea válida.

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	Estado	Forma	Unidad de temp.	$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	$c \times 10^8$	$d \times 10^{12}$	Rango (unidades de T)
Acetileno	C_2H_2	26.04	g	1	°C	42.43	6.053	–5.033	18.20	0-1200
Acetona	CH_3COCH_3	58.08	l	1	°C	123.0	18.6			– 30-60
			g	1	°C	71.96	20.10	–12.78	34.76	0-1200
Ácido nítrico	NHO_3	63.02	l	1	°C	110.0				25
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.08	l	1	°C	139.1	15.59			10-45
Agua	H_2O	18.016	l	1	°C	75.4				0-100
			g	1	°C	33.46	0.6880	0.7604	–3.593	0-1500
Aire		29.0	g	1	°C	28.94	0.4147	0.3191	–1.965	0-1500
			g	1	K	28.09	0.1965	0.4799	–1.965	273-1800
Alcohol etílico (etanol)	C_2H_5OH	46.07	l	1	°C	103.1				0
			l	1	°C	158.8				100
			g	1	°C	61.34	15.72	–8.749	19.83	0-1200
Alcohol metílico (metanol)	CH_3OH	32.04	l	1	°C	75.86	16.83			0-65
			g	1	°C	42.93	8.301	–1.87	–8.03	0-700
Amoniaco	NH_3	17.03	g	1	°C	35.15	2.954	0.4421	–6.686	0-1200
Azufre	S	32.07	c (Rómbico)	1	K	15.2	2.68			273-368
			c (Monoclínico)	1	K	18.3	1.84			368-392

(continúa)

Tabla B.2 (Continuación.)

Compuesto	Fórmula	Peso molecular	Estado	Forma	Unidad de temp.	$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	$c \times 10^8$	$d \times 10^{12}$	Rango (unidades de T)
Benceno	C_6H_6	78.11	l	1	°C	126.5	23.4			6-67
			g	1	°C	74.06	32.95	–25.20	77.57	0-1200
Bromuro de hidrógeno	HBr	80.92	g	1	°C	29.10	–0.0227	0.9887	–4.858	0-1200
n-Butano	C_4H_{10}	58.12	g	1	°C	92.30	27.88	–15.47	34.94	0-1200
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	100.09	c	2	K	82.34	4.975	-12.87×10^{10}	–	273-1033
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	105.99	c	1	K	121				288-371
Carbonato de sodio decahidratado	Na2CO3 $\cdot 10H_2O$	286.15	c	1	K	535.6				298
Carbono	C	12.01	c	2	K	11.18	1.095	-4.891×10^{10}		273-1373
Carburo de calcio	CaC_2	64.10	c	2	K	68.62	1.19	-8.66×10^{10}	–	298-720
Cianuro de hidrógeno	HCN	27.03	g	1	°C	35.3	2.908	1.092		0-1200
Ciclohexano	C_6H_{12}	84.16	g	1	°C	94.140	49.62	–31.90	80.63	0-1200
Ciclopentano	C_5H_{10}	70.13	g	1	°C	73.39	39.28	–25.54	68.66	0-1200
Cloro	C_{l2}	70.91	g	1	°C	33.60	1.367	–1.607	6.473	0-1200
Cloruro de hidrógeno	HCl	36.47	g	1	°C	29.13	–0.1341	0.9715	–4.335	0-1200
Cloruro de magnesio	$MgCl_2$	95.23	c	1	K	72.4	1.58			273-991
Cobre	Cu	63.54	c	1	K	22.76	0.6117			273-1357
Cumeno (isopropilbenceno)	C_9H_{12}	120.19	g	1	°C	139.2	53.76	–39.79	120.5	0-1200
Dióxido de azufre	SO_2	64.07	g	1	°C	38.91	3.904	–3.104	8.606	0-1500
Dióxido de carbono	CO_2	44.01	g	1	°C	36.11	4.233	–2.887	7.464	0-1500
Dióxido de nitrógeno	NO_2	46.01	g	1	°C	36.07	3.97	–2.88	7.87	0-1200
Etano	C_2H_6	30.07	g	1	°C	49.37	13.92	–5.816	7.280	0-1200
Etileno	C_2H_4	28.05	g	1	°C	+40.75	11.47	–6.891	17.66	0-1200
Formaldehído	CH_2O	30.03	g	1	°C	34.28	4.268	0.0000	–8.694	0-1200
Helio	He	4.00	g	1	°C	20.8				0-1200
n-Hexano	C_6H_{14}	86.17	l	1	°C	216.3				20-100

(continúa)

			g	1	°C	137.44	40.85	−23.92	57.66	0-1200
Hidrógeno	H_2	2.016	g	1	°C	28.84	0.00765	0.3288	−0.8698	0-1500
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	74.10	c	1	K	89.5				276-373
Isobutano	C_4H_{10}	58.12	g	1	°C	89.46	30.13	−18.91	49.87	0-1200
Isobuteno	C_4H_8	56.10	g	1	°C	82.88	25.64	−17.27	50.50	0-1200
Metano	CH_4	16.04	g	1	°C	34.31	5.469	0.3661	−11.00	0-1200
			g	1	K	19.87	5.021	1.268	−11.00	273-1500
Metilciclohexano	C_7H_{14}	98.18	g	1	°C	121.3	56.53	−37.72	100.8	0-1200
Metilciclopentano	C_6H_{12}	84.16	g	1	°C	98.83	45.857	−30.44	83.81	0-1200
Monóxido de carbono	CO	28.01	g	1	°C	28.95	0.4110	0.3548	−2.220	0-1500
Nitrógeno	N_2	28.02	g	1	°C	29.00	0.2199	0.5723	−2.871	0-1500
Óxido de calcio	CaO	56.08	c	2	K	41.84	2.03	-4.52×10^{10}		273-1173
Óxido de magnesio	MgO	40.32	c	2	K	45.44	0.5008	-8.732×10^{10}		273-2073
Óxido férrico	Fe_2O_3	159.70	c	2	K	103.4	6.711	-17.72×10^{10}	–	273-1097
Óxido nítrico	NO	30.01	g	1	°C	29.50	0.8188	−0.2925	0.3652	0-3500
Óxido nitroso	N_2O	44.02	g	1	°C	37.66	4.151	−2.694	10.57	0-1200
Oxígeno	O_2	32.00	g	1	°C	29.10	1.158	−0.6076	1.311	0-1500
n-Pentano	C_5H_{12}	72.15	l	1	°C	155.4	43.68			0-36
			g	1	°C	114.8	34.09	−18.99	42.26	0-1200
Propano	C_3H_8	44.09	g	1	°C	68.032	22.59	−13.11	31.71	0-1200
Propileno	C_3H_6	42.08	g	1	°C	59.580	17.71	−10.17	24.60	0-1200
Tetracloruro de carbono	CCl_4	153.84	l	1	K	93.39	12.98			273-343
Tetróxido de nitrógeno	N_2O_4	92.02	g	1	°C	75.7	12.5	−11.3		0-300
Tolueno	C_7H_8	92.13	l	1	°C	148.8	32.4			0-110
			g	1	°C	94.18	38.00	−27.86	80.33	0-1200
Trióxido de azufre	SO_3	80.07	g	1	°C	48.50	9.188	−8.540	32.40	0-1000
Sulfato de amonio	$(NH_4)_2SO_4$	132.15	c	1	K	215.9				275-328
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	34.08	g	1	°C	33.51	1.547	0.3012	−3.292	0-1500

[a] Adaptado en parte de D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3a. edición, © 1974, tabla E.1. Adaptado con autorización de Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.

Tabla B.3 Presión de vapor del agua[a]

	p_v(mm Hg) contra T(°C) *Ejemplo*: La presión de vapor del agua líquida a 4.3°C es 6.230 mm Hg										
	T(°C)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
↓	−14	1.361	1.348	1.336	1.324	1.312	1.300	1.288	1.276	1.264	1.253
	−13	1.490	1.477	1.464	1.450	1.437	1.424	1.411	1.399	1.386	1.373
Hielo	−12	1.632	1.617	1.602	1.588	1.574	1.559	1.546	1.532	1.518	1.504
	−11	1.785	1.769	1.753	1.737	1.722	1.707	1.691	1.676	1.661	1.646
	−10	1.950	1.934	1.916	1.899	1.883	1.866	1.849	1.833	1.817	1.800
	−9	2.131	2.122	2.093	2.075	2.057	2.039	2.021	2.003	1.985	1.968
	−8	2.326	2.306	2.285	2.266	2.246	2.226	2.207	2.187	2.168	2.149
	−7	2.537	2.515	2.493	2.472	2.450	2.429	2.408	2.387	2.367	2.346
	−6	2.765	2.742	2.718	2.695	2.672	2.649	2.626	2.603	2.581	2.559
	−5	3.013	2.987	2.962	2.937	2.912	2.887	2.862	2.838	2.813	2.790
	−4	3.280	3.252	3.225	3.198	3.171	3.144	3.117	3.091	3.065	3.039
	−3	3.568	3.539	3.509	3.480	3.451	3.422	3.393	3.364	3.336	3.308
	−2	3.880	3.848	3.816	3.785	3.753	3.722	3.691	3.660	3.630	3.599
	−1	4.217	4.182	4.147	4.113	4.079	4.045	4.012	3.979	3.946	3.913
	−0	4.579	4.542	4.504	4.467	4.431	4.395	4.359	4.323	4.287	4.252
↓	0	4.579	4.613	4.647	4.681	4.715	4.750	4.785	4.820	4.855	4.890
	1	4.926	4.962	4.998	5.034	5.070	5.107	5.144	5.181	5.219	5.256
Agua	2	5.294	5.332	5.370	5.408	5.447	5.486	5.525	5.565	5.605	5.645
líquida	3	5.685	5.725	5.766	5.807	5.848	5.889	5.931	5.973	6.015	6.058
	4	6.101	6.144	6.187	6.230	6.274	6.318	6.363	6.408	6.453	6.498
	5	6.543	6.589	6.635	6.681	6.728	6.775	6.822	6.869	6.917	6.965
	6	7.013	7.062	7.111	7.160	7.209	7.259	7.309	7.360	7.411	7.462
	7	7.513	7.565	7.617	7.669	7.722	7.775	7.828	7.882	7.936	7.990
	8	8.045	8.100	8.155	8.211	8.267	8.323	8.380	8.437	8.494	8.551
	9	8.609	8.668	8.727	8.786	8.845	8.905	8.965	9.025	9.086	9.147
	10	9.209	9.271	9.333	9.395	9.458	9.521	9.585	9.649	9.714	9.779
	11	9.844	9.910	9.976	10.042	10.109	10.176	10.244	10.312	10.380	10.449
	12	10.518	10.588	10.658	10.728	10.799	10.870	10.941	11.013	11.085	11.158
	13	11.231	11.305	11.379	11.453	11.528	11.604	11.680	11.756	11.833	11.910
	14	11.987	12.065	12.144	12.223	12.302	12.382	12.462	12.543	12.624	12.706
	15	12.788	12.870	12.953	13.037	13.121	13.205	13.290	13.375	13.461	13.547
	16	13.634	13.721	13.809	13.898	13.987	14.076	14.166	14.256	14.347	14.438
	17	14.530	14.622	14.715	14.809	14.903	14.997	15.092	15.188	15.284	15.380
	18	15.477	15.575	15.673	15.772	15.871	15.971	16.771	16.171	16.272	16.374
	19	16.477	16.581	16.685	16.789	16.894	16.999	17.105	17.212	17.319	17.427
	20	17.535	17.644	17.753	17.863	17.974	18.085	18.197	18.309	18.422	18.536
	21	18.650	18.765	18.880	18.996	19.113	19.231	19.349	19.468	19.587	19.707
	22	19.827	19.948	20.070	20.193	20.316	20.440	20.565	20.690	20.815	20.941
	23	21.068	21.196	21.324	21.453	21.583	21.714	21.845	21.977	22.110	22.243
	24	22.377	22.512	22.648	22.785	22.922	23.060	23.198	23.337	23.476	23.616

[a] De R. H. Perry y C. H. Chilton, eds., *Chemical Engineers' Handbook*, 5a. edición, McGraw-Hill, Nueva York, tablas 3-3 y 3-5. Reimpresa con autorización de McGraw-Hill Book Co.

(*continúa*)

Tabla B.3 (Continuación)

$T(°C)$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
25	23.756	23.897	24.039	24.182	24.326	24.471	24.617	24.764	24.912	25.060
26	25.209	25.359	25.509	25.660	25.812	25.964	26.117	26.271	26.426	26.582
27	26.739	26.897	27.055	27.214	27.374	27.535	27.696	27.858	28.021	28.185
28	28.349	28.514	28.680	28.847	29.015	29.184	29.354	29.525	29.697	29.870
29	30.043	30.217	30.392	30.568	30.745	30.923	31.102	31.281	31.461	31.642
30	31.824	32.007	32.191	32.376	32.561	32.747	32.934	33.122	33.312	33.503
31	33.695	33.888	34.082	34.276	34.471	34.667	34.864	35.062	35.261	35.462
32	35.663	35.865	36.068	36.272	36.477	36.683	36.891	37.099	37.308	37.518
33	37.729	37.942	38.155	38.369	33.584	38.801	38.018	39.237	39.457	39.677
34	39.898	40.121	40.344	40.569	40.796	41.023	41.251	41.480	41.710	41.942
35	42.175	42.409	42.644	42.880	43.117	43.355	43.595	43.836	44.078	44.320
36	44.563	44.808	45.054	45.301	45.549	45.799	46.050	46.302	46.556	46.811
37	47.067	47.324	47.582	47.841	48.102	48.364	48.627	48.891	49.157	49.424
38	49.692	49.961	50.231	50.502	50.774	51.048	51.323	51.600	51.879	52.160
39	52.442	52.725	53.009	53.294	53.580	53.867	54.156	54.446	54.737	55.030
40	55.324	55.61	55.91	56.21	56.51	56.81	57.11	57.41	57.72	58.03
41	58.34	58.65	58.96	59.27	59.58	59.90	60.22	60.54	60.86	61.18
42	61.50	61.82	62.14	62.47	62.80	63.13	63.46	63.79	64.12	64.46
43	64.80	65.14	65.48	65.82	66.16	66.51	66.86	67.21	67.56	67.91
44	68.26	68.61	68.97	69.33	69.69	70.05	70.41	70.77	71.14	71.51
45	71.88	72.25	72.62	72.99	73.36	73.74	74.12	74.50	74.88	75.26
46	75.65	76.04	76.43	76.82	77.21	77.60	78.00	78.40	78.80	79.20
47	79.60	80.00	80.41	80.82	81.23	81.64	82.05	82.46	82.87	83.29
48	83.71	84.13	84.56	84.99	85.42	85.85	86.28	86.71	87.14	87.58
49	88.02	88.46	88.90	89.34	89.79	90.24	90.69	91.14	91.59	92.05
$T(°C)$	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
50	92.51	97.20	102.09	107.20	112.51	118.04	123.80	129.82	136.08	142.60
60	149.38	156.43	163.77	171.38	179.31	187.54	196.09	204.96	214.17	223.73
70	233.7	243.9	254.6	265.7	277.2	289.1	301.4	314.1	327.3	341.0
80	355.1	369.7	384.9	400.6	416.8	433.6	450.9	468.7	487.1	506.1
$T(°C)$	**0.0**	**0.1**	**0.2**	**0.3**	**0.4**	**0.5**	**0.6**	**0.7**	**0.8**	**0.9**
90	525.76	527.76	529.77	531.78	533.80	535.82	537.86	539.90	541.95	544.00
91	546.05	548.11	550.18	552.26	554.35	556.44	558.53	560.64	562.75	564.87
92	566.99	569.12	571.26	573.40	575.55	577.71	579.87	582.04	584.22	586.41
93	588.60	590.80	593.00	595.21	597.43	599.66	601.89	604.13	606.38	608.64
94	610.90	613.17	615.44	617.72	620.01	622.31	624.61	626.92	629.24	631.57
95	633.90	636.24	938.59	640.94	643.30	645.67	648.05	650.43	652.82	655.22
96	657.62	660.03	662.45	664.88	667.31	669.75	672.20	674.66	677.12	679.69
97	682.07	684.55	687.04	689.54	692.05	694.57	697.10	699.63	702.17	704.71
98	707.27	709.83	712.40	714.98	717.56	720.15	722.75	725.36	727.98	730.61
99	733.24	735.88	738.53	741.18	743.85	746.52	749.20	751.89	754.58	757.29
100	760.00	762.72	765.45	768.19	770.93	773.68	776.44	779.22	782.00	784.78
101	787.57	790.37	793.18	796.00	798.82	801.66	804.50	807.35	810.21	813.08

Tabla B.4 Constantes de la ecuación de Antoine[a]

$$\log_{10} p^* = A - \frac{B}{T + C} \quad p^* \text{ en mm Hg}, \quad T \text{ en °C}$$

Ejemplo: La presión de vapor del acetaldehído a 25°C se determina como sigue:

$$\log_{10} p^*_{C_2H_4O}(25°C) = 8.00552 - \frac{1600.017}{25 + 291.809} = 2.9551$$

$$\Longrightarrow p^*_{C_2H_4O}(25°C) = 10^{2.9551} = 902 \text{ mm Hg}$$

Compuesto	Fórmula	Rango (°C)	*A*	*B*	*C*
Acetaldehído	C_2H_4O	−0.2 a 34.4	8.00552	1600.017	291.809
Acetato de etilo	$C_4H_8O_2$	15.6 a 75.8	7.10179	1244.951	217.881
Acetato de etilo*	$C_4H_8O_2$	−20 a 150	7.09808	1238.710	217.0
Acetato de metilo	$C_3H_6O_2$	1.8 a 55.8	7.06524	1157.630	219.726
Acetato de vinilo	$C_4H_6O_2$	21.8 a 72.0	7.21010	1296.130	226.655
Acetona	C_3H_6O	−12.9 a 55.3	7.11714	1210.595	229.664
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	29.8 a 126.5	7.38782	1533.313	222.309
Ácido acético*	$C_2H_4O_2$	0 a 36	7.18807	1416.7	225
Ácido acrílico	$C_3H_4O_2$	20.0 a 70.0	5.65204	648.629	154.683
Ácido butírico	$C_4H_8O_2$	20.0 a 150.0	8.71019	2433.014	255.189
Ácido fórmico	CH_2O_2	37.4 a 100.7	7.58178	1699.173	260.714
Ácido propiónico	$C_3H_6O_2$	72.4 a 128.3	7.71423	1733.418	217.724
Agua*	H_2O	0 a 60	8.10765	1750.286	235.000
Agua*	H_2O	60 a 150	7.96681	1668.210	228.000
Amoniaco*	NH_3	−83 a 60	7.55466	1002.711	247.885
Anhídrido acético	$C_4H_6O_3$	62.8 a 139.4	7.14948	1444.718	199.817
Anilina	C_6H_7N	102.6 a 185.2	7.32010	1731.515	206.049
Benceno	C_6H_6	14.5 a 80.9	6.89272	1203.531	219.888
Bromuro de metilo	CH_3Br	−70.0 a 3.6	7.09084	1046.066	244.914
i-Butano	*i*-C_4H_{10}	−85.1 a −11.6	6.78866	899.617	241.942
n-Butano	*n*-C_4H_{10}	−78.0 a −0.3	6.82485	943.453	239.711
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	89.2 a 125.7	7.36366	1305.198	173.427
2-Butanol	$C_4H_{10}O$	72.4 a 107.1	7.20131	1157.000	168.279
1-Buteno	C_4H_8	−77.5 a −3.7	6.53101	810.261	228.066
Cianuro de hidrógeno	HCN	−16.4 a 46.2	7.52823	1329.49	260.418
Ciclohexano	C_6H_{12}	19.9 a 81.6	6.84941	1206.001	223.148
Ciclohexanol	$C_6H_{12}O$	93.7 a 160.7	6.25530	912.866	109.126
Clorobenceno	C_6H_5Cl	62.0 a 131.7	6.97808	1431.053	217.550
Clorobenceno*	C_6H_5Cl	0 a 42	7.10690	1500.0	224.0
Clorobenceno*	C_6H_5Cl	42 a 230	6.94504	1413.12	216.0
Cloroformo	$CHCl_3$	−10.4 a 60.3	6.95465	1170.966	226.232
Cloroformo*	$CHCl_3$	−30 a 150	6.90328	1163.03	227.4
Cloruro de etilo	C_2H_5Cl	−55.9 a 12.5	6.98647	1030.007	238.612
Cloruro de metilo	CH_3Cl	−75.0 a 5.0	7.09349	948.582	249.336
n-Decano	*n*-$C_{10}H_{22}$	94.5 a 175.1	6.95707	1503.568	194.738
1-Deceno	$C_{10}H_{20}$	86.8 a 171.6	6.95433	1497.527	197.056
1,1-Dicloroetano	$C_2H_4Cl_{12}$	−38.8 a 17.6	6.97702	1174.022	229.060
1,2-Dicloroetano	C_2H_4Cl	−30.8 a 99.4	7.02530	1271.254	222.927
Diclorometano	CH_2Cl_2	−40.0 a 40	7.40916	1325.938	252.616
Dietilcetona	$C_5H_{10}O$	56.5 a 111.3	7.02529	1310.281	214.192
Dietilenglicol	$C_4H_{10}O_2$	130.0 a 243.0	7.63666	1939.359	162.714
Dimetilamina	C_2H_7N	−71.8 a 6.9	7.08212	960.242	221.667
N,N-Dimetilformamida	C_3H_7NO	30.0 a 90.0	6.92796	1400.869	196.434

(*continúa*)

Tabla B.4 (Continuación)

Compuesto	Fórmula	Rango (°C)	*A*	*B*	*C*
1,4-Dioxano	$C_4H_8O_2$	20.0 a 105.0	7.43155	1554.679	240.337
Disulfuro de carbono	CS_2	3.6 a 79.9	6.94279	1169.110	241.593
Estireno	C_8H_8	29.9 a 144.8	7.06623	1507.434	214.985
Etanol	C_2H_6O	19.6 a 93.4	8.11220	1592.864	226.184
Etanolamina	C_2H_7NO	65.4 a 170.9	7.45680	1577.670	173.368
Éter dietílico	$C_4H_{10}O$	−60.8 a 19.9	6.92032	1064.066	228.799
Éter dimetílico	C_2H_6O	−78.2 a −24.9	6.97603	889.264	241.957
Etilbenceno	C_8H_{10}	56.5 a 137.1	6.95650	1423.543	213.091
1,2-Etilendiamina	C_2H_8N	26.5 a 117.4	7.16871	1336.235	194.366
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	50.0 a 200.0	8.09083	2088.936	203.454
Fenol	C_6H_6O	107.2 a 181.8	7.13301	1516.790	174.954
Formaldehído	HCHO	−109.4 a −22.3	7.19578	970.595	244.124
Glicerol	$C_3H_8O_3$	183.3 a 260.4	6.16501	1036.056	28.097
i-Heptano	$i\text{-}C_7H_{16}$	18.5 a 90.9	6.87689	1238.122	219.783
n-Heptano	$n\text{-}C_7H_{16}$	25.9 a 99.3	6.90253	1267.828	216.823
1-Hepteno	C_7H_{14}	21.6 a 94.5	6.91381	1265.120	220.051
i-Hexano	$i\text{-}C_6H_{14}$	12.8 a 61.1	6.86839	1151.401	228.477
n-Hexano	$n\text{-}C_6H_{14}$	13.0 a 69.5	6.88555	1175.817	224.867
1-Hexeno	C_6H_{12}	15.9 a 64.3	6.86880	1154.646	226.046
Metacrilato de metilo	$C_5H_8O_2$	39.2 a 89.2	8.40919	2050.467	274.369
Metanol	CH_3OH	14.9 a 83.7	8.08097	1582.271	239.726
Metanol*	CH_3OH	−20 a 140	7.87863	1473.11	230.0
Metilamina	CH_5N	−83.1 a −6.2	7.33690	1011.532	233.286
Metilciclohexano	C_7H_{14}	25.6 a 101.8	6.82827	1273.673	221.723
Metiletilcetona	C_4H_8O	42.8 a 88.4	7.06356	1261.339	221.969
Metilisobutilcetona	$C_6H_{12}O$	21.7 a 116.2	6.67272	1168.408	191.944
Naftaleno	$C_{10}H_8$	80.3 a 179.5	7.03358	1756.328	204.842
Nitrobenceno	$C_6H_5NO_2$	134.1 a 210.6	7.11562	1746.586	201.783
Nitrometano	CH_3NO_2	55.7 a 136.4	7.28166	1446.937	227.600
n-Nonano	$n\text{-}C_9H_{20}$	70.3 a 151.8	6.93764	1430.459	201.808
1-Noneno	C_9H_{18}	66.6 a 147.9	6.95777	1437.862	205.814
i-Octano	$i\text{-}C_8H_{18}$	41.7 a 118.5	6.88814	1319.529	211.625
n-Octano	$n\text{-}C_8H_{18}$	52.9 a 126.6	6.91874	1351.756	209.100
1-Octeno	C_8H_{16}	44.9 a 122.2	6.93637	1355.779	213.022
Óxido de etileno	C_2H_4O	0.3 a 31.8	8.69016	2005.779	334.765
Óxido de propileno	C_3H_6O	−24.2 a 34.8	7.01443	1086.369	228.594
i-Pentano	$i\text{-}C_5H_{12}$	16.3 a 28.6	6.73457	992.019	229.564
n-Pentano	$n\text{-}C_5H_{12}$	13.3 a 36.8	6.84471	1060.793	231.541
1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	74.7 a 156.0	7.18246	1287.625	161.330
1-Penteno	C_5H_{10}	12.8 a 30.7	6.84268	1043.206	233.344
Piridina	C_5H_5N	67.3 a 152.9	7.04115	1373.799	214.979
1-Propanol	C_3H_8O	60.2 a 104.6	7.74416	1437.686	198.463
2-Propanol	C_3H_8O	52.3 a 89.3	7.74021	1359.517	197.527
Tetracloruro de carbono	CCl_4	14.1 a 76.0	6.87926	1212.021	226.409
Tolueno	C_7H_8	35.3 a 111.5	6.95805	1346.773	219.693
1,1,1-Tricloroetano	$C_2H_3Cl_3$	−5.4 a 16.9	8.64344	2136.621	302.769
1,1,2-Tricloroetano	$C_2H_3Cl_3$	50.0 a 113.7	6.95185	1314.410	209.197
Tricloroetileno	C_2HCl_3	17.8 a 86.5	6.51827	1018.603	192.731
m-Xileno	$m\text{-}C_8H_{10}$	59.2 a 140.0	7.00646	1460.183	214.827
o-Xileno	$o\text{-}C_8H_{10}$	63.5 a 145.4	7.00154	1476.393	213.872
p-Xileno	$p\text{-}C_8H_{10}$	58.3 a 139.3	6.98820	1451.792	215.111

[a] Adaptada de T. Boublik, V. Fried, y E. Hala, *The Vapour Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam. Las constantes con asterisco (*) se tomaron de *Lange's Handbook of Chemistry*, 9a. edición, Handbook Publishers, Inc., Sandusky, OH.

Tabla B.5 Propiedades del vapor saturado: tabla de temperaturas[a]

		$\hat{V}(m^3/kg)$		$\hat{U}(kJ/kg)$		$\hat{H}(kJ/kg)$		
$T(°C)$	$P(bar)$	Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación	Vapor
0.01	0.00611	0.001000	206.2	cero	2375.6	+0.0	2501.6	2501.6
2	0.00705	0.001000	179.9	8.4	2378.3	8.4	2496.8	2505.2
4	0.00813	0.001000	157.3	16.8	2381.1	16.8	2492.1	2508.9
6	0.00935	0.001000	137.8	25.2	2383.8	25.2	2487.4	2512.6
8	0.01072	0.001000	121.0	33.6	2386.6	33.6	2482.6	2516.2
10	0.01227	0.001000	106.4	42.0	2389.3	42.0	2477.9	2519.9
12	0.01401	0.001000	93.8	50.4	2392.1	50.4	2473.2	2523.6
14	0.01597	0.001001	82.9	58.8	2394.8	58.8	2468.5	2527.2
16	0.01817	0.001001	73.4	67.1	2397.6	67.1	2463.8	2530.9
18	0.02062	0.001001	65.1	75.5	2400.3	75.5	2459.0	2534.5
20	0.0234	0.001002	57.8	83.9	2403.0	83.9	2454.3	2538.2
22	0.0264	0.001002	51.5	92.2	2405.8	92.2	2449.6	2541.8
24	0.0298	0.001003	45.9	100.6	2408.5	100.6	2444.9	2545.5
25	0.0317	0.001003	43.4	104.8	2409.9	104.8	2442.5	2547.3
26	0.0336	0.001003	41.0	108.9	2411.2	108.9	2440.2	2549.1
28	0.0378	0.001004	36.7	117.3	2414.0	117.3	2435.4	2552.7
30	0.0424	0.001004	32.9	125.7	2416.7	125.7	2430.7	2556.4
32	0.0475	0.001005	29.6	134.0	2419.4	134.0	2425.9	2560.0
34	0.0532	0.001006	26.6	142.4	2422.1	142.4	2421.2	2563.6
36	0.0594	0.001006	24.0	150.7	2424.8	150.7	2416.4	2567.2
38	0.0662	0.001007	21.6	159.1	2427.5	159.1	2411.7	2570.8
40	0.0738	0.001008	19.55	167.4	2430.2	167.5	2406.9	2574.4
42	0.0820	0.001009	17.69	175.8	2432.9	175.8	2402.1	2577.9
44	0.0910	0.001009	16.04	184.2	2435.6	184.2	2397.3	2581.5
46	0.1009	0.001010	14.56	192.5	2438.3	192.5	2392.5	2585.1
48	0.1116	0.001011	13.23	200.9	2440.9	200.9	2387.7	2588.6
50	0.1234	0.001012	12.05	209.2	2443.6	209.3	2382.9	2592.2
52	0.1361	0.001013	10.98	217.7	2446	217.7	2377	2595
54	0.1500	0.001014	10.02	226.0	2449	226.0	2373	2599
56	0.1651	0.001015	9.158	234.4	2451	234.4	2368	2602
58	0.1815	0.001016	8.380	242.8	2454	242.8	2363	2606
60	0.1992	0.001017	7.678	251.1	2456	251.1	2358	2609
62	0.2184	0.001018	7.043	259.5	2459	259.5	2353	2613
64	0.2391	0.001019	6.468	267.9	2461	267.9	2348	2616
66	0.2615	0.001020	5.947	276.2	2464	276.2	2343	2619
68	0.2856	0.001022	5.475	284.6	2467	284.6	2338	2623

[a]Tomada de R. W. Haywood, *Thermodynamic Tables in SI* (*Metric*) *Units*, Cambridge University Press, Londres. $\hat{V}$ = volumen específico, $\hat{U}$ = energía interna específica, y $\hat{H}$ = entalpia específica. *Nota:* kJ/kg × 0.4303 = Btu/lb_m.

(*continúa*)

Tabla B.5 (Continuación.)

		$\hat{V}$(m³/kg)		$\hat{U}$(kJ/kg)		$\hat{H}$(kJ/kg)		
T(°C)	P(bar)	Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación	Vapor
70	0.3117	0.001023	5.045	293.0	2469	293.0	2333	2626
72	0.3396	0.001024	4.655	301.4	2472	301.4	2329	2630
74	0.3696	0.001025	4.299	309.8	2474	309.8	2323	2633
76	0.4019	0.001026	3.975	318.2	2476	318.2	2318	2636
78	0.4365	0.001028	3.679	326.4	2479	326.4	2313	2639
80	0.4736	0.001029	3.408	334.8	2482	334.9	2308	2643
82	0.5133	0.001030	3.161	343.2	2484	343.3	2303	2646
84	0.5558	0.001032	2.934	351.6	2487	351.7	2298	2650
86	0.6011	0.001033	2.727	360.0	2489	360.1	2293	2653
88	0.6495	0.001034	2.536	368.4	2491	368.5	2288	2656
90	0.7011	0.001036	2.361	376.9	2493	377.0	2282	2659
92	0.7560	0.001037	2.200	385.3	2496	385.4	2277	2662
94	0.8145	0.001039	2.052	393.7	2499	393.8	2272	2666
96	0.8767	0.001040	1.915	402.1	2501	402.2	2267	2669
98	0.9429	0.001042	1.789	410.6	2504	410.7	2262	2673
100	1.0131	0.001044	1.673	419.0	2507	419.1	2257	2676
102	1.0876	0.001045	1.566	427.1	2509	427.5	2251	2679

Tabla B.6 Propiedades del vapor saturado: tabla de presiones[a]

		$\hat{V}$(m^3/kg)		$\hat{U}$(kJ/kg)		$\hat{H}$(kJ/kg)		
P(bar)	T(°C)	Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación	Vapor
0.00611	0.01	0.001000	206.2	cero	2375.6	+0.0	2501.6	2501.6
0.008	3.8	0.001000	159.7	15.8	2380.7	15.8	2492.6	2508.5
0.010	7.0	0.001000	129.2	29.3	2385.2	29.3	2485.0	2514.4
0.012	9.7	0.001000	108.7	40.6	2388.9	40.6	2478.7	2519.3
0.014	12.0	0.001000	93.9	50.3	2392.0	50.3	2473.2	2523.5
0.016	14.0	0.001001	82.8	58.9	2394.8	58.9	2468.4	2527.3
0.018	15.9	0.001001	74.0	66.5	2397.4	66.5	2464.1	2530.6
0.020	17.5	0.001001	67.0	73.5	2399.6	73.5	2460.2	2533.6
0.022	19.0	0.001002	61.2	79.8	2401.7	79.8	2456.6	2536.4
0.024	20.4	0.001002	56.4	85.7	2403.6	85.7	2453.3	2539.0
0.026	21.7	0.001002	52.3	91.1	2405.4	91.1	2450.2	2541.3
0.028	23.0	0.001002	48.7	96.2	2407.1	96.2	2447.3	2543.6
0.030	24.1	0.001003	45.7	101.0	2408.6	101.0	2444.6	2545.6
0.035	26.7	0.001003	39.5	111.8	2412.2	111.8	2438.5	2550.4
0.040	29.0	0.001004	34.8	121.4	2415.3	121.4	2433.1	2554.5
0.045	31.0	0.001005	31.1	130.0	2418.1	130.0	2428.2	2558.2
0.050	32.9	0.001005	28.2	137.8	2420.6	137.8	2423.8	2561.6
0.060	36.2	0.001006	23.74	151.5	2425.1	151.5	2416.0	2567.5
0.070	39.0	0.001007	20.53	163.4	2428.9	163.4	2409.2	2572.6
0.080	41.5	0.001008	18.10	173.9	2432.3	173.9	2403.2	2577.1
0.090	43.8	0.001009	16.20	183.3	2435.3	183.3	2397.9	2581.1
0.10	45.8	0.001010	14.67	191.8	2438.0	191.8	2392.9	2584.8
0.11	47.7	0.001011	13.42	199.7	2440.5	199.7	2388.4	2588.1
0.12	49.4	0.001012	12.36	206.9	2442.8	206.9	2384.3	2591.2
0.13	51.1	0.001013	11.47	213.7	2445.0	213.7	2380.4	2594.0
0.14	52.6	0.001013	10.69	220.0	2447.0	220.0	2376.7	2596.7

0.15	54.0	0.001014	10.02	226.0	2448.9	226.0	2373.2	2599.2
0.16	55.3	0.001015	9.43	231.6	2450.6	231.6	2370.0	2601.6
0.17	56.6	0.001015	8.91	236.9	2452.3	236.9	2366.9	2603.8
0.18	57.8	0.001016	8.45	242.0	2453.9	242.0	2363.9	2605.9
0.19	59.0	0.001017	8.03	246.8	2455.4	246.8	2361.1	2607.9
0.20	60.1	0.001017	7.65	251.5	2456.9	251.5	2358.4	2609.9
0.22	62.2	0.001018	7.00	260.1	2459.6	260.1	2353.3	2613.5
0.24	64.1	0.001019	6.45	268.2	2462.1	268.2	2348.6	2616.8
0.26	65.9	0.001020	5.98	275.6	2464.4	275.7	2344.2	2619.9
0.28	67.5	0.001021	5.58	282.7	2466.5	282.7	2340.0	2622.7
0.30	69.1	0.001022	5.23	289.3	2468.6	289.3	2336.1	2625.4
0.35	72.7	0.001025	4.53	304.3	2473.1	304.3	2327.2	2631.5
0.40	75.9	0.001027	3.99	317.6	2477.1	317.7	2319.2	2636.9
0.45	78.7	0.001028	3.58	329.6	2480.7	329.6	2312.0	2641.7
0.50	81.3	0.001030	3.24	340.5	2484.0	340.6	2305.4	2646.0
0.55	83.7	0.001032	2.96	350.6	2486.9	350.6	2299.3	2649.9
0.60	86.0	0.001033	2.73	359.9	2489.7	359.9	2293.6	2653.6
0.65	88.0	0.001035	2.53	368.5	2492.2	368.6	2288.3	2656.9
0.70	90.0	0.001036	2.36	376.7	2494.5	376.8	2283.3	2660.1
0.75	91.8	0.001037	2.22	384.4	2496.7	384.5	2278.6	2663.0
0.80	93.5	0.001039	2.087	391.6	2498.8	391.7	2274.1	2665.8
0.85	95.2	0.001040	1.972	398.5	2500.8	398.6	2269.8	2668.4
0.90	96.7	0.001041	1.869	405.1	2502.6	405.2	2265.6	2670.9
0.95	98.2	0.001042	1.777	411.4	2504.4	411.5	2261.7	2673.2
1.00	99.6	0.001043	1.694	417.4	2506.1	417.5	2257.9	2675.4
1.01325 (1 atm)	100.0	0.001044	1.673	419.0	2506.5	419.1	2256.9	2676.0

[a] Tomado de R. W. Haywood, *Thermodynamic Tables in SI* (*Metric*) *Units*, Cambridge University Press, Londres. $\hat{V}$ = volumen específico, $\hat{U}$ = energía interna específica, $\hat{H}$ = entalpia específica. *Nota:* kJ/kg × 0.4303 = Btu/lb_m.

(*continúa*)

Tabla B.6 (Continuación)

		$\hat{V}(m^3/kg)$		$\hat{U}(kJ/kg)$		$\hat{H}(kJ/kg)$		
P(bar)	T(°C)	Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación	Vapor
1.1	102.3	0.001046	1.549	428.7	2509.2	428.8	2250.8	2679.6
1.2	104.8	0.001048	1.428	439.2	2512.1	439.4	2244.1	2683.4
1.3	107.1	0.001049	1.325	449.1	2514.7	449.2	2237.8	2687.0
1.4	109.3	0.001051	1.236	458.3	2517.2	458.4	2231.9	2690.3
1.5	111.4	0.001053	1.159	467.0	2519.5	467.1	2226.2	2693.4
1.6	113.3	0.001055	1.091	475.2	2521.7	475.4	2220.9	2696.2
1.7	115.2	0.001056	1.031	483.0	2523.7	483.2	2215.7	2699.0
1.8	116.9	0.001058	0.977	490.5	2525.6	490.7	2210.8	2701.5
1.9	118.6	0.001059	0.929	497.6	2527.5	497.8	2206.1	2704.0
2.0	120.2	0.001061	0.885	504.5	2529.2	504.7	2201.6	2706.3
2.2	123.3	0.001064	0.810	517.4	2532.4	517.6	2193.0	2710.6
2.4	126.1	0.001066	0.746	529.4	2535.4	529.6	2184.9	2714.5
2.6	128.7	0.001069	0.693	540.6	2538.1	540.9	2177.3	2718.2
2.8	131.2	0.001071	0.646	551.1	2540.6	551.4	2170.1	2721.5
3.0	133.5	0.001074	0.606	561.1	2543.0	561.4	2163.2	2724.7
3.2	135.8	0.001076	0.570	570.6	2545.2	570.9	2156.7	2727.6
3.4	137.9	0.001078	0.538	579.6	2547.2	579.9	2150.4	2730.3
3.6	139.9	0.001080	0.510	588.1	2549.2	588.5	2144.4	2732.9
3.8	141.8	0.001082	0.485	596.4	2551.0	596.8	2138.6	2735.3
4.0	143.6	0.001084	0.462	604.2	2552.7	604.7	2133.0	2737.6
4.2	145.4	0.001086	0.442	611.8	2554.4	612.3	2127.5	2739.8
4.4	147.1	0.001088	0.423	619.1	2555.9	619.6	2122.3	2741.9
4.6	148.7	0.001089	0.405	626.2	2557.4	626.7	2117.2	2743.9
4.8	150.3	0.001091	0.389	633.0	2558.8	633.5	2112.2	2745.7
5.0	151.8	0.001093	0.375	639.6	2560.2	640.1	2107.4	2747.5
5.5	155.5	0.001097	0.342	655.2	2563.3	655.8	2095.9	2751.7
6.0	158.8	0.001101	0.315	669.8	2566.2	670.4	2085.0	2755.5
6.5	162.0	0.001105	0.292	683.4	2568.7	684.1	2074.7	2758.9
7.0	165.0	0.001108	0.273	696.3	2571.1	697.1	2064.9	2762.0

7.5	167.8	0.001112	0.2554	708.5	2573.3	709.3	2055.5	2764.8
8.0	170.4	0.001115	0.2403	720.0	2575.5	720.9	2046.5	2767.5
8.5	172.9	0.001118	0.2268	731.1	2577.1	732.0	2037.9	2769.9
9.0	175.4	0.001121	0.2148	741.6	2578.8	742.6	2029.5	2772.1
9.5	177.7	0.001124	0.2040	751.8	2580.4	752.8	2021.4	2774.2
10.0	179.9	0.001127	0.1943	761.5	2581.9	762.6	2013.6	2776.2
10.5	182.0	0.001130	0.1855	770.8	2583.3	772.0	2005.9	2778.0
11.0	184.1	0.001133	0.1774	779.9	2584.5	781.1	1998.5	2779.7
11.5	186.0	0.001136	0.1700	788.6	2585.8	789.9	1991.3	2781.3
12.0	188.0	0.001139	0.1632	797.1	2586.9	798.4	1984.3	2782.7
12.5	189.8	0.001141	0.1569	805.3	2588.0	806.7	1977.4	2784.1
13.0	191.6	0.001144	0.1511	813.2	2589.0	814.7	1970.7	2785.4
14	195.0	0.001149	0.1407	828.5	2590.8	830.1	1957.7	2787.8
15	198.3	0.001154	0.1317	842.9	2592.4	844.7	1945.2	2789.9
16	201.4	0.001159	0.1237	856.7	2593.8	858.6	1933.2	2791.7
17	204.3	0.001163	0.1166	869.9	2595.1	871.8	1921.5	2793.4
18	207.1	0.001168	0.1103	882.5	2596.3	884.6	1910.3	2794.8
19	209.8	0.001172	0.1047	894.6	2597.3	896.8	1899.3	2796.1
20	212.4	0.001177	0.0995	906.2	2598.2	908.6	1888.6	2797.2
21	214.9	0.001181	0.0949	917.5	2598.9	920.0	1878.2	2798.2
22	217.2	0.001185	0.0907	928.3	2599.6	931.0	1868.1	2799.1
23	219.6	0.001189	0.0868	938.9	2600.2	941.6	1858.2	2799.8
24	221.8	0.001193	0.0832	949.1	2600.7	951.9	1848.5	2800.4
25	223.9	0.001197	0.0799	959.0	2601.2	962.0	1839.0	2800.9
26	226.0	0.001201	0.0769	968.6	2601.5	971.7	1829.6	2801.4
27	228.1	0.001205	0.0740	978.0	2601.8	981.2	1820.5	2801.7
28	230.0	0.001209	0.0714	987.1	2602.1	990.5	1811.5	2802.0
29	232.0	0.001213	0.0689	996.0	2602.3	999.5	1802.6	2802.2
30	233.8	0.001216	0.0666	1004.7	2602.4	1008.4	1793.9	2802.3
32	237.4	0.001224	0.0624	1021.5	2602.5	1025.4	1776.9	2802.3
34	240.9	0.001231	0.0587	1037.6	2602.5	1041.8	1760.3	2802.1
36	244.2	0.001238	0.0554	1053.1	2602.2	1057.6	1744.2	2801.7
38	247.3	0.001245	0.0524	1068.0	2601.9	1072.7	1728.4	2801.1

(*continúa*)

Tabla B.6 (Continuación)

P(bar)	T(°C)	$\hat{V}$(m³/kg)		$\hat{U}$(kJ/kg)		$\hat{H}$(kJ/kg)		
		Agua	Vapor	Agua	Vapor	Agua	Evaporación	Vapor
40	250.3	0.001252	0.0497	1082.4	2601.3	1087.4	1712.9	2800.3
42	253.2	0.001259	0.0473	1096.3	2600.7	1101.6	1697.8	2799.4
44	256.0	0.001266	0.0451	1109.8	2599.9	1115.4	1682.9	2798.3
46	258.8	0.001272	0.0430	1122.9	2599.1	1128.8	1668.3	2797.1
48	261.4	0.001279	0.0412	1135.6	2598.1	1141.8	1653.9	2795.7
50	263.9	0.001286	0.0394	1148.0	2597.0	1154.5	1639.7	2794.2
52	266.4	0.001292	0.0378	1160.1	2595.9	1166.8	1625.7	2792.6
54	268.8	0.001299	0.0363	1171.9	2594.6	1178.9	1611.9	2790.8
56	271.1	0.001306	0.0349	1183.5	2593.3	1190.8	1598.2	2789.0
58	273.3	0.001312	0.0337	1194.7	2591.9	1202.3	1584.7	2787.0
60	275.6	0.001319	0.0324	1205.8	2590.4	1213.7	1571.3	2785.0
62	277.7	0.001325	0.0313	1216.6	2588.8	1224.8	1558.0	2782.9
64	279.8	0.001332	0.0302	1227.2	2587.2	1235.7	1544.9	2780.6
66	281.8	0.001338	0.0292	1237.6	2585.5	1246.5	1531.9	2778.3
68	283.8	0.001345	0.0283	1247.9	2583.7	1257.0	1518.9	2775.9
70	285.8	0.001351	0.0274	1258.0	2581.8	1267.4	1506.0	2773.5
72	287.7	0.001358	0.0265	1267.9	2579.9	1277.6	1493.3	2770.9
74	289.6	0.001364	0.0257	1277.6	2578.0	1287.7	1480.5	2768.3
76	291.4	0.001371	0.0249	1287.2	2575.9	1297.6	1467.9	2765.5
78	293.2	0.001378	0.0242	1296.7	2573.8	1307.4	1455.3	2762.8
80	295.0	0.001384	0.0235	1306.0	2571.7	1317.1	1442.8	2759.9
82	296.7	0.001391	0.0229	1315.2	2569.5	1326.6	1430.3	2757.0
84	298.4	0.001398	0.0222	1324.3	2567.2	1336.1	1417.9	2754.0
86	300.1	0.001404	0.0216	1333.3	2564.9	1345.4	1405.5	2705.9
88	301.7	0.001411	0.0210	1342.2	2562.6	1354.6	1393.2	2747.8
90	303.3	0.001418	0.02050	1351.0	2560.1	1363.7	1380.9	2744.6
92	304.9	0.001425	0.01996	1359.7	2557.7	1372.8	1368.6	2741.4
94	306.4	0.001432	0.01945	1368.2	2555.2	1381.7	1356.3	2738.0

96	308.0	0.001439	0.01897	1376.7	2552.6	1390.6	1344.1		2734.7
98	309.5	0.001446	0.01849	1385.2	2550.0	1399.3	1331.9		2731.2
100	311.0	0.001453	0.01804	1393.5	2547.3	1408.0	1319.7		2727.7
105	314.6	0.001470	0.01698	1414.1	2540.4	1429.5	1289.2		2718.7
110	318.0	0.001489	0.01601	1434.2	2533.2	1450.6	1258.7		2709.3
115	321.4	0.001507	0.01511	1454.0	2525.7	1471.3	1228.2		2699.5
120	324.6	0.001527	0.01428	1473.4	2517.8	1491.8	1197.4		2689.2
125	327.8	0.001547	0.01351	1492.7	2509.4	1512.0	1166.4		2678.4
130	330.8	0.001567	0.01280	1511.6	2500.6	1532.0	1135.0		2667.0
135	333.8	0.001588	0.01213	1530.4	2491.3	1551.9	1103.1		2655.0
140	336.6	0.001611	0.01150	1549.1	2481.4	1571.6	1070.7		2642.4
145	339.4	0.001634	0.01090	1567.5	2471.0	1591.3	1037.7		2629.1
150	342.1	0.001658	0.01034	1586.1	2459.9	1611.0	1004.0		2615.0
155	344.8	0.001683	0.00981	1604.6	2448.2	1630.7	969.6		2600.3
160	347.3	0.001710	0.00931	1623.2	2436.0	1650.5	934.3		2584.9
165	349.8	0.001739	0.00883	1641.8	2423.1	1670.5	898.3		2568.8
170	352.3	0.001770	0.00837	1661.6	2409.3	1691.7	859.9		2551.6
175	354.6	0.001803	0.00793	1681.8	2394.6	1713.3	820.0		2533.3
180	357.0	0.001840	0.00750	1701.7	2378.9	1734.8	779.1		2513.9
185	359.2	0.001881	0.00708	1721.7	2362.1	1756.5	736.6		2493.1
190	361.4	0.001926	0.00668	1742.1	2343.8	1778.7	692.0		2470.6
195	363.6	0.001977	0.00628	1763.2	2323.6	1801.8	644.2		2446.0
200	365.7	0.00204	0.00588	1785.7	2300.8	1826.5	591.9		2418.4
205	367.8	0.00211	0.00546	1810.7	2274.4	1853.9	532.5		2386.4
210	369.8	0.00220	0.00502	1840.0	2242.1	1886.3	461.3		2347.6
215	371.8	0.00234	0.00451	1878.6	2198.1	1928.9	366.2		2295.2
220	373.7	0.00267	0.00373	1952	2114	2011	185		2196
221.2 (Punto crítico)	374.15	0.00317	0.00317	2038	2038	2108	0		2108

Tabla B.7 Propiedades del vapor sobrecalentado[a]

P(bar) ($T_{sat.}$°C)		Agua sat.	Vapor sat.	Temperatura (°C)→ 50	75	100	150	200	250	300	350
0.0	$\hat{H}$	—	—	2595	2642	2689	2784	2880	2978	3077	3177
(—)	$\hat{U}$	—	—	2446	2481	2517	2589	2662	2736	2812	2890
	$\hat{V}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1	$\hat{H}$	191.8	2584.8	2593	2640	2688	2783	2880	2977	3077	3177
(45.8)	$\hat{U}$	191.8	2438.0	2444	2480	2516	2588	2661	2736	2812	2890
	$\hat{V}$	0.00101	14.7	14.8	16.0	17.2	19.5	21.8	24.2	26.5	28.7
0.5	$\hat{H}$	340.6	2646.0	209.3	313.9	2683	2780	2878	2979	3076	3177
(81.3)	$\hat{U}$	340.6	2484.0	209.2	313.9	2512	2586	2660	2735	2811	2889
	$\hat{V}$	0.00103	3.24	0.00101	0.00103	3.41	3.89	4.35	4.83	5.29	5.75
1.0	$\hat{H}$	417.5	2675.4	209.3	314.0	2676	2776	2875	2975	3074	3176
(99.6)	$\hat{U}$	417.5	2506.1	209.2	313.9	2507	2583	2658	2734	2811	2889
	$\hat{V}$	0.00104	1.69	0.00101	0.00103	1.69	1.94	2.17	2.40	2.64	2.87
5.0	$\hat{H}$	640.1	2747.5	209.7	314.3	419.4	632.2	2855	2961	3065	3168
(151.8)	$\hat{U}$	639.6	2560.2	209.2	313.8	418.8	631.6	2643	2724	2803	2883
	$\hat{V}$	0.00109	0.375	0.00101	0.00103	0.00104	0.00109	0.425	0.474	0.522	0.571
10	$\hat{H}$	762.6	2776.2	210.1	314.7	419.7	632.5	2827	2943	3052	3159
(179.9)	$\hat{U}$	761.5	2582	209.1	313.7	418.7	631.4	2621	2710	2794	2876
	$\hat{V}$	0.00113	0.194	0.00101	0.00103	0.00104	0.00109	0.206	0.233	0.258	0.282
20	$\hat{H}$	908.6	2797.2	211.0	315.5	420.5	633.1	852.6	2902	3025	3139
(212.4)	$\hat{U}$	906.2	2598.2	209.0	313.5	418.4	603.9	850.2	2679	2774	2862
	$\hat{V}$	0.00118	0.09950	0.00101	0.00102	0.00104	0.00109	0.00116	0.111	0.125	0.139
40	$\hat{H}$	1087.4	2800.3	212.7	317.1	422.0	634.3	853.4	1085.8	2962	3095
(250.3)	$\hat{U}$	1082.4	2601.3	208.6	313.0	417.8	630.0	848.8	1080.8	2727	2829
	$\hat{V}$	0.00125	0.04975	0.00101	0.00102	0.00104	0.00109	0.00115	0.00125	0.0588	0.0665
60	$\hat{H}$	1213.7	2785.0	214.4	318.7	423.5	635.6	854.2	1085.8	2885	3046
(275.6)	$\hat{U}$	1205.8	2590.4	208.3	312.6	417.3	629.1	847.3	1078.3	2668	2792
	$\hat{V}$	0.00132	0.0325	0.00101	0.00103	0.00104	0.00109	0.00115	0.00125	0.0361	0.0422
80	$\hat{H}$	1317.1	2759.9	216.1	320.3	425.0	636.8	855.1	1085.8	2787	2990
(295.0)	$\hat{U}$	1306.0	2571.7	208.1	312.3	416.7	628.2	845.9	1075.8	2593	2750
	$\hat{V}$	0.00139	0.0235	0.00101	0.00102	0.00104	0.00109	0.00115	0.00124	0.0243	0.0299
100	$\hat{H}$	1408.0	2727.7	217.8	322.9	426.5	638.1	855.9	1085.8	1343.4	2926
(311.0)	$\hat{U}$	1393.5	2547.3	207.8	311.7	416.1	627.3	844.4	1073.4	1329.4	2702
	$\hat{V}$	0.00145	0.0181	0.00101	0.00102	0.00104	0.00109	0.00115	0.00124	0.00140	0.0224
150	$\hat{H}$	1611.0	2615.0	222.1	326.0	430.3	641.3	858.1	1086.2	1338.2	2695
(342.1)	$\hat{U}$	1586.1	2459.9	207.0	310.7	414.7	625.0	841.0	1067.7	1317.6	2523
	$\hat{V}$	0.00166	0.0103	0.00101	0.00102	0.00104	0.00108	0.00114	0.00123	0.00138	0.0115
200	$\hat{H}$	1826.5	2418.4	226.4	330.0	434.0	644.5	860.4	1086.7	1334.3	1647.1
(365.7)	$\hat{U}$	1785.7	2300.8	206.3	309.7	413.2	622.9	837.7	1062.2	1307.1	1613.7
	$\hat{V}$	0.00204	0.005875	0.00100	0.00102	0.00103	0.00108	0.00114	0.00122	0.00136	0.00167
221.2(P_c)	$\hat{H}$	2108	2108	228.2	331.7	435.7	645.8	861.4	1087.0	1332.8	1635.5
(374.15)(T_c)	$\hat{U}$	2037.8	2037.8	206.0	309.2	412.8	622.0	836.3	1060.0	1302.9	1600.3
	$\hat{V}$	0.00317	0.00317	0.00100	0.00102	0.00103	0.00108	0.00114	0.00122	0.00135	0.00163
250	$\hat{H}$	—	—	230.7	334.0	437.8	647.7	862.8	1087.5	1331.1	1625.0
(—)	$\hat{U}$	—	—	205.7	308.7	412.1	620.8	834.4	1057.0	1297.5	1585.0
	$\hat{V}$	—	—	0.00100	0.00101	0.00103	0.00108	0.00113	0.00122	0.00135	0.00160
300	$\hat{H}$	—	—	235.0	338.1	441.6	650.9	865.2	1088.4	1328.7	1609.9
(—)	$\hat{U}$	—	—	205.0	307.7	410.8	618.7	831.3	1052.1	1288.7	1563.3
	$\hat{V}$	—	—	0.0009990	0.00101	0.00103	0.00107	0.00113	0.00121	0.00133	0.00155
500	$\hat{H}$	—	—	251.9	354.2	456.8	664.1	875.4	1093.6	1323.7	1576.3
(—)	$\hat{U}$	—	—	202.4	304.0	405.8	611.0	819.7	1034.3	1259.3	1504.1
	$\hat{V}$	—	—	0.0009911	0.00100	0.00102	0.00106	0.00111	0.00119	0.00129	0.00144
1000	$\hat{H}$	—	—	293.9	394.3	495.1	698.0	903.5	1113.0	1328.7	1550.5
(—)	$\hat{U}$	—	—	196.5	295.7	395.1	594.4	795.3	999.0	1207.1	1419.0
	$\hat{V}$	—	—	0.0009737	0.0009852	0.001000	0.00104	0.00108	0.00114	0.00122	0.00131

[a] Adaptado de R. W. Haywood, *Thermodynamic Tables in SI* (*Metric*) *Units*, Cambridge University Press, Londres. El agua es un líquido en la región comprendida entre 50°C y 350°C. $\hat{H}$ = entalpia específica (kJ/kg), $\hat{U}$ = energía interna específica (kJ/kg), $\hat{V}$ = volumen específico (m^3/kg). *Nota:* kJ/kg × 0.4303 = Btu/lb_m.

(*continúa*)

Tabla B.7 (Continuación)

P(bar)		Temperatura (°C)→							
(T_{sat},°C)		400	450	500	550	600	650	700	750
0.0	$\hat{H}$	3280	3384	3497	3597	3706	3816	3929	4043
(—)	$\hat{U}$	2969	3050	3132	3217	3303	3390	3480	3591
	$\hat{V}$	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1	$\hat{H}$	3280	3384	3489	3596	3706	3816	3929	4043
(45.8)	$\hat{U}$	2969	3050	3132	3217	3303	3390	3480	3571
	$\hat{V}$	21.1	33.3	35.7	38.0	40.3	42.6	44.8	47.2
0.5	$\hat{H}$	3279	3383	3489	3596	3705	3816	3929	4043
(81.3)	$\hat{U}$	2969	3049	3132	3216	3302	3390	3480	3571
	$\hat{V}$	6.21	6.67	7.14	7.58	8.06	8.55	9.01	9.43
1.0	$\hat{H}$	3278	3382	3488	3596	3705	3816	3928	4042
(99.6)	$\hat{U}$	2968	3049	3132	3216	3302	3390	3479	3570
	$\hat{V}$	3.11	3.33	3.57	3.80	4.03	4.26	4.48	4.72
5.0	$\hat{H}$	3272	3379	3484	3592	3702	3813	3926	4040
(151.8)	$\hat{U}$	2964	3045	3128	3213	3300	3388	3477	3569
	$\hat{V}$	0.617	0.664	0.711	0.758	0.804	0.850	0.897	0.943
10	$\hat{H}$	3264	3371	3478	3587	3697	3809	3923	4038
(179.9)	$\hat{U}$	2958	3041	3124	3210	3296	3385	3475	3567
	$\hat{V}$	0.307	0.330	0.353	0.377	0.402	0.424	0.448	0.472
20	$\hat{H}$	3249	3358	3467	3578	3689	3802	3916	4032
(212.4)	$\hat{U}$	2946	3031	3115	3202	3290	3379	3470	3562
	$\hat{V}$	0.151	0.163	0.175	0.188	0.200	.0211	0.223	0.235
40	$\hat{H}$	3216	3331	3445	3559	3673	3788	3904	4021
(250.3)	$\hat{U}$	2922	3011	3100	3188	3278	3368	3460	3554
	$\hat{V}$	0.0734	0.0799	0.0864	0.0926	0.0987	0.105	0.111	0.117
60	$\hat{H}$	3180	3303	3422	3539	3657	3774	3892	4011
(275.6)	$\hat{U}$	2896	2991	3083	3174	3265	3357	3451	3545
	$\hat{V}$	0.0474	0.0521	0.0566	0.0609	0.0652	0.0693	0.0735	0.0776
80	$\hat{H}$	3142	3274	3399	3520	3640	3759	3879	4000
(295.0)	$\hat{U}$	2867	2969	3065	3159	3252	3346	3441	3537
	$\hat{V}$	0.0344	0.0382	0.0417	0.0450	0.0483	0.0515	0.0547	0.0578
100	$\hat{H}$	3100	3244	3375	3500	3623	3745	3867	3989
(311.0)	$\hat{U}$	2836	2946	3047	3144	3240	3335	3431	3528
	$\hat{V}$	0.0264	0.0298	0.0328	0.0356	0.0383	0.0410	0.0435	0.0461
150	$\hat{H}$	2975	3160	3311	3448	3580	3708	3835	3962
(342.1)	$\hat{U}$	2744	2883	2999	3105	3207	3307	3407	3507
	$\hat{V}$	0.0157	0.0185	0.0208	0.0229	0.0249	0.0267	0.0286	0.0304
200	$\hat{H}$	2820	3064	3241	3394	3536	3671	3804	3935
(365.7)	$\hat{U}$	2622	2810	2946	3063	3172	3278	3382	3485
	$\hat{V}$	0.009950	0.0127	0.0148	0.0166	0.0182	0.197	0.211	0.0225
221.2(P_c)	$\hat{H}$	2733	3020	3210	3370	3516	3655	3790	3923
(374.15)(T_c)	$\hat{U}$	2553	2776	2922	3045	3157	3265	3371	3476
	$\hat{V}$	0.008157	0.0110	0.0130	0.0147	0.0162	0.0176	0.0190	0.0202
250	$\hat{H}$	2582	2954	3166	3337	3490	3633	3772	3908
(—)	$\hat{U}$	2432	2725	2888	3019	3137	3248	3356	3463
	$\hat{V}$	0.006013	0.009174	0.0111	0.0127	0.0141	0.0143	0.0166	0.0178
300	$\hat{H}$	2162	2826	3085	3277	3443	3595	3740	3880
(—)	$\hat{U}$	2077	2623	2825	2972	3100	3218	3330	3441
	$\hat{V}$	0.002830	0.006734	0.008680	0.0102	0.0114	0.0126	0.0136	0.0147
500	$\hat{H}$	1878	2293	2723	3021	3248	3439	3610	3771
(—)	$\hat{U}$	1791	2169	2529	2765	2946	3091	3224	3350
	$\hat{V}$	0.001726	0.002491	0.003882	0.005112	0.006112	0.007000	0.007722	0.008418
1000	$\hat{H}$	1798	2051	2316	2594	2857	3105	3324	3526
(—)	$\hat{U}$	1653	1888	2127	2369	2591	2795	2971	3131
	$\hat{V}$	0.001446	0.001628	0.001893	0.002246	0.002668	0.003106	0.003536	0.003953

Tabla B.8 Entalpias específicas de gases selectos: unidades SI

	$\hat{H}$(kJ/mol) Estado de referencia: Gas, P_{ref} = 1 atm, T_{ref} = 25°C						
T	Aire	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O
0	−0.72	−0.73	−0.73	−0.72	−0.73	−0.92	−0.84
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	2.19	2.24	2.19	2.16	2.19	2.90	2.54
200	5.15	5.31	5.13	5.06	5.16	7.08	6.01
300	8.17	8.47	8.12	7.96	8.17	11.58	9.57
400	11.24	11.72	11.15	10.89	11.25	16.35	13.23
500	14.37	15.03	14.24	13.83	14.38	21.34	17.01
600	17.55	18.41	17.39	16.81	17.57	26.53	20.91
700	20.80	21.86	20.59	19.81	20.82	31.88	24.92
800	24.10	25.35	23.86	22.85	24.13	37.36	29.05
900	27.46	28.89	27.19	25.93	27.49	42.94	33.32
1000	30.86	32.47	30.56	29.04	30.91	48.60	37.69
1100	34.31	36.07	33.99	32.19	34.37	54.33	42.18
1200	37.81	39.70	37.46	35.39	37.87	60.14	46.78
1300	41.34	43.38	40.97	38.62	41.40	65.98	51.47
1400	44.89	47.07	44.51	41.90	44.95	71.89	56.25
1500	48.45	50.77	48.06	45.22	48.51	77.84	61.09

Tabla B.9 Entalpias específicas de gases selectos: unidades del Sistema Americano de Ingeniería

	$\hat{H}$(Btu/lb-mol) Estado de referencia: Gas, P_{ref} = 1 atm, T_{ref} = 77°F						
T	Aire	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	H_2O
32	−312	−315	−312	−310	−312	−394	−361
77	0	0	0	0	0	0	0
100	160	162	160	159	160	206	185
200	858	875	857	848	859	1132	996
300	1563	1602	1558	1539	1564	2108	1818
400	2275	2342	2265	2231	2276	3129	2652
500	2993	3094	2976	2925	2994	4192	3499
600	3719	3858	3694	3621	3720	5293	4359
700	4451	4633	4418	4319	4454	6429	5233
800	5192	5418	5150	5021	5195	7599	6122
900	5940	6212	5889	5725	5945	8790	7025
1000	6695	7015	6635	6433	6702	10015	7944
1100	7459	7826	7399	7145	7467	11263	8880
1200	8230	8645	8151	7861	8239	12533	9831
1300	9010	9471	8922	8581	9021	13820	10799
1400	9797	10304	9699	9306	9809	15122	11783
1500	10590	11142	10485	10035	10606	16436	12783
1600	11392	11988	11278	10769	11409	17773	13798
1700	12200	12836	12080	11509	12220	19119	14831
1800	13016	13691	12888	12254	13036	20469	15877
1900	13837	14551	13702	13003	13858	21840	16941
2000	14663	15415	14524	13759	14688	23211	18019

Tabla B.10 Capacidades caloríficas atómicas para la regla de Kopp[a]

	C_{pa}[J/(g-atom·°C)]	
Elemento	Sólidos	Líquidos
C	7.5	12
H	9.6	18
B	11	20
Si	16	24
O	17	25
F	21	29
P	23	31
S	26	31
Todos los demás	26	33

[a] D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 3a. edición, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 270.

Tabla B.11 Calores integrales de solución y mezcla a 25°C

r(mol H_2O/mol soluto)	$(\Delta \hat{H}_s)_{HCl(g)}$ kJ/mol HCl	$(\Delta \hat{H}_s)_{NaOH(s)}$ kJ/mol NaOH	$(\Delta \hat{H}_m)_{H_2SO_4}$ kJ/mol H_2SO_4
0.5	—	—	−15.73
1	−26.22	—	−28.07
1.5	—	—	−36.90
2	−48.82	—	−41.92
3	−56.85	−28.87	−48.99
4	−61.20	−34.43	−54.06
5	−64.05	−37.74	−58.03
10	−69.49	−42.51	−67.03
20	−71.78	−42.84	—
25	—	—	−72.30
30	−72.59	−42.72	—
40	−73.00	−42.59	—
50	−73.26	−42.51	−73.34
100	−73.85	−42.34	−73.97
200	−74.20	−42.26	—
500	−74.52	−42.38	−76.73
1 000	−74.68	−42.47	−78.57
2 000	−74.82	−42.55	—
5 000	−74.93	−42.68	−84.43
10 000	−74.99	−42.72	−87.07
50 000	−75.08	−42.80	—
100 000	−75.10	—	−93.64
500 000	—	—	−95.31
∞	−75.14	−42.89	−96.19

Tomado de J. C. Whitwell y R. K. Toner, *Conservation of Mass and Energy*, pp. 344-346.

p. 9

1. Una proporción de valores equivalentes de una cantidad expresados en unidades diferentes.
2. (60 s)/(1 min)
3. ($1\ \mathrm{min}^2$)/($3600\ \mathrm{s}^2$)
4. ($1\ \mathrm{min}^3$)/($10^6\ \mathrm{cm}^3$)

p. 11

1. **(a)** (1000 mm)/(1 m); **(b)** (10^{-9} s)/(1 ns);
   (c) ($1\ \mathrm{m}^2$)/($10^4\ \mathrm{cm}^2$); **(d)** ($1\ \mathrm{m}^3$)/($35.3145\ \mathrm{ft}^3$);
   (e) (9.486×10^{-4} Btu/s)/(1.341×10^{-3} hp)
2. m/s; cm/s; ft/s

p. 13

1. 2 N; (2/32.174) $\mathrm{lb_f}$
2. No
3. 1 kg; igual; menos.
4. 2 $\mathrm{lb_m}$; igual; menos.

p. 15

1. **(a)** 1.22×10^4 (3 c.s.); **(b)** 1.22000×10^4 (6 c.s.);
   (c) 3.040×10^{-3} (4 c.s.)
2. **(a)** 134,000 (3 c.s.); **(b)** 0.01340 (4 c.s.); **(c)** 4200 (3 c.s.)
3. **(a)** 3 c.s.; **(b)** 2 c.s.; **(c)** 3 c.s., 11.2; **(d)** 2 c.s., 12
4. **(a)** 1460; **(b)** 13.4; **(c)** 1.76×10^{-7}
5. **(a)** 4.25−4.35; **(b)** 4.295−4.305;
   (c) $2.7775 \times 10^{-3} - 2.7785 \times 10^{-3}$;
   (d) 2450−2550; **(e)** 2499.5−2500.5

p. 18

1. Descomposturas, paradas de rutina o sin planear, o instalación del equipo nuevo en la segunda semana. (Hay muchas otras posibilidades.)
2. 35.5 o 35 lotes/semana.
3. 40 lotes/semana. La segunda semana fue claramente anormal y no debe influir en la predicción.

p. 19

1. $\bar{V} = 237.4\ \mathrm{cm^3/s}$, rango $= 21\ \mathrm{cm^3/s}$, $s_{\bar{V}}^2 = 66.3\ \mathrm{cm^6/s^2}$,
   $s_V = 8.1\ \mathrm{cm^3/s}$
2. $\dot{V} = 237.4\ \mathrm{cm^3/s} \pm 16.2\ \mathrm{cm^3/s}$

p. 22

1. Todos los términos aditivos tienen las mismas dimensiones. No. Sí.
2. $\mathrm{m^{-2} \cdot s^{-2}}$
3. Una combinación multiplicativa de factores sin unidades netas; st^2/r o r/st^2.
4. $a(\mathrm{lb_f})$; Q es adimensional.

p. 23

1. Sustituir en la ecuación 2.7-1.
2. Correcto; demasiado alto; demasiado bajo; demasiado bajo.

p. 27

1. $y = a(x^2 - 2)$
2. **(b)** Graficar $1/y$ contra $(x-3)^2$; a = pendiente, b = intersección.
   (c) Graficar y^3 contra x^2; a = pendiente, b = −intersección.
   (d) Graficar $\sqrt{x/\mathrm{sen}\, y}$ contra x; a = pendiente, b = intersección.
   (e) Graficar $\ln y$ contra x: $b = \ln(y_2/y_1)/(x_2 - x_1)$,
   $\ln a = \ln y_1 - b_{x1}$, $a = e^{\ln a}$.
   (f) Graficar $\ln y$ contra $\ln x$: $b = \ln(y_2/y_1)/\ln(x_2/x_1)$, $\ln a =$
   $\ln y_1 - b \ln x_1$, $a = e^{\ln a}$.

p. 29

1. **(a)** $P = at + b$; **(b)** $P = ae^{bt}$;
   (c) $P = at^b$; **(d)** $y^2 = 3 + a \exp(b/x^2)$;
   (e) $1/F = a(t^2 - 4)^b$.
2. **(a)** P contra t en papel semilogarítmico;
   (b) P contra t en papel logarítmico;
   (c) P^2 contra t^3 en papel semilogarítmico;
   (d) $1/P$ (o P) contra $(t-4)$ en papel logarítmico.

p. 45

1. Adimensional.
2. $0.50\ \mathrm{g/cm^3}$; $2.0\ \mathrm{cm^3/g}$; $31\ \mathrm{lb_m/ft^3}$; 1.5 g; $36\ \mathrm{cm^3}$
3. Sí.
4. No; quizá se usaron densidades de referencia distintas para cada uno.
5. $\rho_{H_2O(s)} < \rho_{H_2O(l)}$; $\rho_{NBA(s)} > \rho_{NBA(l)}$
6. Cuando T aumenta, el mercurio del termómetro se expande. Por tanto, a mayores temperaturas la misma masa ocupa un mayor volumen, indicando que la densidad del mercurio ($= m/V$) *disminuye*.

p. 47

1. $10.0\ \mathrm{cm^3/s}$
2. 159.5 g/min
3. Igual; igual; mayor en la salida.

p. 48

1. 100 mL/min; 100 g/min
2. Flujómetros —vea la figura 3.2-1.

3. Demasiado baja (el gas es mucho menos denso, de modo que debe fluir a una velocidad mucho mayor que el líquido para elevar el flotador a la misma posición).

p. 50

1. **(a)** 6.02×10^{23} moléculas;
   (b) M gramos.
2. El peso molecular de la especie expresada en toneladas.
3. **(a)** 1 lb-mol, 2 lb_m
   (b) 2 lb-mol, 2 lb_m
4. 2000
5. 50 kmol/h

p. 53-a

1. **(a)** 80/81; **(b)** 0.5
2. 0.25 lb_m A/lb_m ; 0.75 lb_m B/lb_m ; 0.333 mol A/mol; 0.667 mol B/mol; 100 lb_m A/min; 100 lb-mol B/min; 400 lb_m/min; 150 lb-mol/min

p. 53-b

1. n/V (mol/L)
2. nM/V (g/L)
3. $(20/C_A)$ (L)
4. $(120c_A)$ g/h

p. 55

1. $x = 125 \times 10^{-9}$ kg C_6H_5OH/kg líquido (o g/g o lb_m/lb_m)
2. 0.125 mg C_6H_5OH
3. 125×10^{-6} g C_6H_5OH/L. (Densidad de la solución ≈ 1 kg/L.)

p. 57-a

1. Vea las figuras 3.4-1 y 3.4-2 y la ecuación 3.4-2.
2. La presión del fluido es mayor en el fondo que en la parte superior (efecto de cabeza hidrostática). No. Quizá. Sí. (Las respuestas dependen del tamaño del tanque.)
3. No. Convertir 1300 mm Hg a (por ejemplo) dinas/cm^2, luego multiplicar por 4 cm^2 para calcular F(dinas).
4. 79 mm Hg

p. 57-b

1. No
2. Presión en relación con el vacío; presión en relación con la presión atmosférica.
3. 735 mm Hg (absolutas); 20 mm Hg de vacío.
4. 4 in. Hg; 33.9 in. Hg

p. 60

1. Vea la figura 3.4-3; 0-7000 atm; manométrica.
2. Vea la figura 3.4-4.
3. **(a)** verdadera; **(b)** verdadera; **(c)** falsa.
4. −14 mm Hg

p. 63

1. Sumergir en una mezcla de hielo-agua, marcar el nivel de mercurio como 0°. Sumergir en agua hirviendo, marcar el nivel como 100°. Dividir el intervalo de 0 a 100 en 100 subintervalos iguales, marcarlos de manera adecuada.
2. 1°C
3. 1°C

p. 84

1. Semicontinuo, transitorio.
2. Intermitente, transitorio.
3. Semicontinuo, transitorio
4. **(a)** Continuo, transitorio;
   (b) Continuo, estado estacionario.

p. 89

3. Estado estacionario, sin reacciones o sin cambio molar neto en la reacción (es decir, A → B, pero no A → 2B ni A + B → C).
4. Estado estacionario, A es no reactivo.
5. Estado estacionario, sin cambio de densidad de la entrada a la salida. (Buena aproximación para líquidos y sólidos; en efecto, requiere que no haya reacciones y temperatura y presión constantes para los gases.)

p. 93

2. $\dot{m}_T = 250(1 - x)/60$
3. $n = (75)(1.595)/(154)$
4. $\dot{m} = 50 + \dot{m}_{dg}$; $\dot{m}_{co} = 0.25\,\dot{m}_{dg}$; $y = 0.75\,\dot{m}_{dg}/(50 + \dot{m}_{dg})$

p. 95

1. $(\text{átomos})_{\text{entrada}} = (\text{átomos})_{\text{salida}}$ para cada especie atómica; multiplicar todas las cantidades de las corrientes por un factor constante; una cantidad supuesta para una corriente de entrada o de salida.
2. **(a)** Las velocidades de flujo son 1000, 20,000 y 21,000 (todas en kmol/h), las fracciones molares no cambian.
   (b) Las velocidades de flujo son 200, 100 y 100 (todas en lb_m/min), las fracciones másicas no cambian.

p. 98

1. H_2: $(5 lb_m)_{\text{entrada}} = (1\ lb_m + 4\ lb_m)_{\text{salida}}$; O_2: $(5\ lb_m)_{\text{entrada}} = (4\ lb_m + 1\ lb_m)_{\text{salida}}$; masa total: $(10\ lb_m)_{\text{entrada}} = (10\ lb_m)_{\text{salida}}$.
2. Haga el balance para B, despeje $\dot{m}_1$; efectúe el balance para C, despeje x; lleve a cabo el balance total de masa, despeje $\dot{m}_2$.

p. 117

1. Sí
2. 4
3. (4 mol de H_2O producidos)/(6 mol de O_2 consumidos)
4. (400)(6)/(4) = 600
5. 200 mol/min

p. 119

1. C_2H_4
2. 100%
3. 50 kmol O_2; 100 kmol C_2H_4O; 50 kmol
4. 50 kmol C_2H_4; 75 kmol O_2; 50 kmol C_2H_4O; 25 kmol
5. 0.80; 0.40; 40 kmol

p. 125

1. 0.90
2. 80%
3. 16 mol B/mol C
4. 80 mol, 10 mol

p. 128

1. Tres especies moleculares independientes (C_2H_4, C_4H_8, N_2). Dos especies atómicas independiente (N y ya sea C o H).
2. **(a)** $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
   (b) $CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$
   (c) $C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$
   (d) $C_2H_6 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2O$

   Dado que (b) puede obtenerse como (a)$-$ $\frac{1}{2}$[(c) $-$ (d)] (*verifíquelo*), las cuatro ecuaciones no son independientes.

p. 134

1. 60 mol; 0.60
2. 120 mol; 0.48
3. 40 mol CH_4 = 100 mol CH_4 $- \xi \Rightarrow \xi$ = 60 mol
   130 mol O_2 = 250 mol O_2 $- 2\xi \Rightarrow \xi$ = 60 mol
   60 mol CO_2 = 0 mol O_2 $+ \xi \Rightarrow \xi$ = 60 mol
4. Balances de cuatro especies moleculares (CH_4, O_2, CO_2, H_2O). Balances de tres especies atómicas (C, H, O).
5. **(b)** I = O. (250)(2) mol de O entran = [(130)(2) + (60)(2) + (120)(1)] mol de O salen.
   (c) I = O + C. 250 mol de O_2 entran = 130 mol de O_2 salen + 120 mol de O_2 consumidos.
   (d) G = O. 120 mol de H_2O generados = 120 mol de H_2O salen.
   (e) I = O. (100)(4) mol de H entran = [(40)(4) + (120)(2)] mol de H salen.

p. 135

1. Total = 100/110 = 0.909 mol A consumidos/mol A alimentados; paso único = 100/200 = 0.500 mol A consumidos/mol A alimentados.

p. 138

1. Conversión total = 0.833 (83.3%), conversión en un paso = 0.25 (25%).
2. Los clientes quieren B, no una mezcla que contenga principalmente A. No tiene sentido pagar por 200 moles de A (alimentación fresca) y luego desechar 140 moles de ella.
3. C continuaría acumulándose en el sistema. Derivar una corriente de purga de la recirculación.
4. El costo del reactor necesario para lograr 83.3% de conversión en un paso sería mucho mayor que el del equipo de separación y recirculación.

p. 145

1. 21% O_2, 79% N_2; 79/21 = 3.76 mol de N_2/mol de O_2
2. 25% H_2, 25% O_2, 50% H_2O; 50% H_2, 50% O_2
3. 20; 0.95; 5/95 = 0.0526

p. 146

1. 200 mol O_2/h
2. 200 mol O_2/h
3. (4.76 $\times$ 200) mol de aire/h
4. (2 $\times$ 4.76 $\times$ 200) mol de aire/h
5. 50%

p. 190

1. 255 cm^3/s. Si T aumenta, la velocidad de flujo másico permanece constante pero la velocidad de flujo volumétrico aumenta poco. Buscaría la densidad del agua líquida a 75°C y la dividiría entre 200 g/s.
2. $P_h = \rho g h$ y ρ_{Hg} varía con la temperatura. La diferencia sería mínima.
3. $V_{tot} = \dfrac{m_1}{\rho_1} + \dfrac{m_2}{\rho_2} + \cdots + \dfrac{m_n}{\rho_n}$;
   $$\frac{1}{\rho} = \frac{V_{tot}}{m_{tot}} = \frac{m_1}{m_{tot}\rho_1} + \frac{m_2}{m_{tot}\rho_2} + \cdots = \frac{x_1}{\rho_1} + \frac{x_2}{\rho_2} + \cdots$$

p. 193

1. Una relación entre la presión absoluta, el volumen específico y la temperatura absoluta de una sustancia. $P\hat{V} = RT$. Alta T, baja P.
2. (c), (e). La masa y la densidad de masa del CO_2 son mayores, cada una por un factor de $(PM_{CO_2}/PM_{H_2}) = 22$.
3. (a) y (c).
   $$\dot{V} = \frac{\dot{n}RT}{P} = \frac{\dot{m}}{PM}\frac{RT}{P}$$

   Donde E denota al etileno y B al buteno. $PM_B = 2PM_E \Rightarrow \dot{V}_E = 2\dot{V}_B$.
   $\hat{V} = RT/P$, que es el mismo para B y E.
   Densidad de masa: $\rho = \dot{m}/\dot{V} = (PM)P/RT \Rightarrow \rho_B = 2\rho_E$

4. RT/P = [0.08206 L · atm/(mol·K)](200 K)/(20 atm) = 0.8206 L/mol < 5 L/mol. De la ecuación 5.2-3, es probable que el error sea mayor de 1%.

p. 196

1. Vea la tabla 5.2-1.
2. $V_{nuevo} = V_{antiguo}/2$; $V_{nuevo} = 2V_{antiguo}$
3. Disminuye (n no cambia, V aumenta); nada.
4. (a)

p. 197

1. (b), (d)
2. 5 bar; 50 m^3; p_{H_2} aumenta, v_{H_2} no cambia.
3. Mayor que.

p. 200

1. Vapor.
2. **(a)** $P_a < P_b$; **(b)** $\rho_{va} ? \rho_{vb}$; **(c)** $\rho_{la} > \rho_{lb}$
3. Gas. Fluido supercrítico.

p. 206

1. La ecuación para determinar $\hat{V}$ para valores dados de T y P, es cúbica.
2. Temperatura y presión críticas (tabla B.1), factor acéntrico de Pitzer (tabla 5.3-1).
3. (b), (a), (c)

p. 210

1. No; $T_r = (-190)/(T_c + 8)$, $P_r = 300/(P_c + 8)$, buscar z en gráficas y calcular $V = znRT/P$.
2. Se necesita una gráfica diferente para cada especie.
3. Vea p. 207.

p. 212

Vea el ejemplo 5.3-4. Compuestos no polares con propiedades críticas similares.

p. 238

1. Destilación. Las naftas se desprenden por la parte superior de la columna, los aceites lubricantes por la parte inferior y los aceites de calentamiento en la parte media.
2. Evaporación, filtración, centrifugación.
3. Evaporación, ósmosis inversa (filtración con membrana a alta presión).
4. Condensación, absorción.
5. Adsorción.

p. 243

1. −5°C, 3 mm Hg
2. −56.6°C, 5.112 atm
3. Todo el CO_2 se solidifica a 1 atm, el sólido se funde a 9.9 atm y −56°C, el líquido hierve a 9.9 atm y −40°C.
4. 1 atm; 9.9 atm
5. −78.5°C; −56°C, −40°C; **6.** No.

p. 246

1. Diagrama de Cox (figura 6.1-4); ecuación de Antoine (ecuación 6.1-4).
2. Grafique p^* contra $1/T_{absoluta}$ en papel semilogarítmico, dibuje una línea que pase por los puntos y extrapole a $1/T_4$.
3. Es más probable que la gráfica sea lineal en un diagrama de Cox.

p. 249

1. Ecuación. 6.2-1
2. **(a)** 2; **(b)** 2; **(c)** 4; **(d)** 3

p. 253

1. Sí; sí.
2. 200 mm Hg; 600 mm Hg; 200/960; consulte o calcule la temperatura a la cual $p^*_{acetona}$ = 960 mm Hg.
3. **(a)** La temperatura a la cual el gas debe enfriarse antes de que se condense cualquier constituyente; sobrecalentado, saturado.
   (b) $y_{H_2O} = p^*_{H_2O}(T_0)/P_0$ (i) nada; (ii) condensación; (iii) condensación; (iv) nada.
   (c) $p^*_{H_2O}(T_{pr}) = y_{H_2O}/P_0$. Consulte la temperatura a la cual la presión de vapor es $p^*_{H_2O}$.
   (d) $T_{pr} = T_0 - T_{hs}$; $y_{H_2O} = p^*_{H_2O}(T_{pr})/P_0$

p. 254

1. 82°C
2. 50%
3. $s_m = 0.111$, $s_p = 44.4\%$

p. 258

1. Ley de Raoult: $p_A = x_A p^*_A$, donde x_A es la fracción molar de A en la fase líquida; es más probable que sea válida cuando $x_A \rightarrow 1.0$.
2. Ley de Henry: $p_A = x_A H_A$; es más probable que sea válida cuando $x_A \rightarrow 0$.
3. Una solución en la cual se cumple la ley de Raoult o la de Henry, para todas las especies y en todas sus composiciones.
4. Ley de Henry para x_{CO_2} y p_{CO_2}, ley de Raoult para x_{H_2O} y p_{H_2O}. Consultar la constante de la ley de Henry para el CO_2 (*Manual de Perry*, 7a. edición, p. 2-125) y la presión de vapor del H_2O (tabla B.3 de este libro).

p. 264

1. La temperatura a la cual se forma la primera burbuja de vapor cuando el líquido se calienta a una presión dada. La temperatu-

ra a la cual se forma la primera gota de líquido si la mezcla de vapor se enfría a la presión dada.

2. 92°C; 0.70 mol benceno/mol (de la figura 6.4-1a).
3. 99°C; 0.30 mol benceno/mol (de la figura 6.4-1a); disminuye.
4. Aumenta (vea la ecuación 6.4-4); aumenta (vea la ecuación 6.4-6).
5. La cabeza hidrostática del líquido debe agregarse a la presión en la superficie del líquido. Transformar 5 ft de agua a atm, sumarlo a 1 atm, y consultar el punto de ebullición del agua a la presión corregida.
6. Las ecuaciones no lineales no pueden resolverse de manera explícita para *I*.

p. 268

1. 380 g. La sal agregada no quedará sin disolverse.
2. 55°C. Al incrementar las cantidades de KNO_3 los cristales precipitan (salen de la solución).
3. Vea la p. 267. Sulfato de magnesio tetrahidratado.
4. 120.4/ 138.4 = 0.870
5. Arriba de 40°C los cristales que precipitan son sales hidratadas.

p. 270

1. Una propiedad de la solución que depende sólo de la concentración, y no de la identidad del soluto y del solvente. Presión de vapor, punto de ebullición y punto de congelación.
2. 850 mm Hg. El soluto es no volátil, no disociativo y no reactivo con el solvente. Se cumple la ley de Raoult.
3. Mayor. $P^* = (1000 \text{ mm Hg})/0.85 = 1176$ mm Hg.
4. Abate el punto de congelación del agua, de modo que impide que se forme hielo a temperaturas a las cuales es normal que lo haga.
5. El anticongelante abate el punto de congelación y eleva el punto de ebullición del agua, de modo que es menos probable que el radiador se congele en invierno o hierva en el verano.

p. 273

1. Vea la definición en la parte inferior de la p. 271. La extracción es la transferencia de un soluto de un solvente líquido a otro.
2. Menos soluble; $m_{VA} \gg m_W$

p. 274

1. Una línea de enlace conecta las composiciones de dos fases en equilibrio.
2. Fase rica en H_2O —95.0% de H_2O, 2.5% de acetona, 2.5% de MIBK; fase rica en MIBK−92.5% de MIBK, 2.5% de H_2O, 5% de acetona. Relación de masas de la fase de MIBK respecto a la de $H_2O = \dfrac{0.950-0.450}{0.450-0.025} = 1.18$.

p. 278

1. En la absorción, una especie gaseosa se disuelve en un líquido; en la adsorción una especie líquida o gaseosa se adhiere a la superficie de un sólido.
2. Un adsorbato es una especie que se adhiere a la superficie de un adsorbente sólido.
3. La concentración es igual a la presión parcial multiplicada por una constante (y viceversa).
4. Las especies tóxicas del aire se adsorben a la superficie del carbón. El carbón sin activar tiene un área de superficie mucho menor, así que la máscara se saturaría mucho más pronto.

p. 316

1. Cinética, potencial, interna; calor, trabajo.
2. El calor sólo se define en términos de transferencia de energía.
3. $E_i + Q - W = E_f$

p. 318

1. Las velocidades de flujo másico son las mismas; $\rho_{salida} < \rho_{entrada}$; $V_{salida} > V_{entrada}$.
2. $\Delta E_p > 0$, $\Delta E_k > 0$

p. 319

1. Sistema cerrado: la masa no atraviesa las fronteras del sistema. Sistema abierto: la masa atraviesa las fronteras del sistema. Sistema adiabático: no hay transferencia de calor hacia o desde él.
2. $Q = 250$ J
   $W = -250$ J
3. $\Delta U = -50$ kcal
4. Si la sustancia es un líquido o un sólido, o un gas en condiciones casi ideales, es razonable despreciar la dependencia de U respecto a la presión.

p. 321

1. $\dot{V}_{entrada} = \dot{V}_{salida}$
2. $P_{entrada} > P_{salida}$

p. 322

1. 6000 cal
2. 1000 cal/min
3. El volumen y la presión específicos: $\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V}$

p. 324

1. $\dot{W}_s = 0$
2. $\dot{Q} = 0$

3. $\Delta \dot{E}_k = 0$

4. $\Delta \dot{E}_p = 0$

p. 327

1. Una propiedad cuyo cambio de valor en cualquier proceso depende sólo de sus estados inicial y final, y no de la trayectoria entre ellos.

2. **(a)** 0;
(b) 5000 J/kg;
(c) $\Delta\hat{H} = \hat{H}_A$(v, 0°C, 1 atm) $- \hat{H}_A$ (v, 30°C, 1 atm) = (5000 J/kg − 7500 J/kg) = −2500 J/kg
(e) No — $\hat{H}$ es una propiedad de estado.

p. 337

1. Líquido incompresible, transferencia despreciable de calor, y que no haya cambios de energía interna sino aquellos debidos a la fricción.

2. Lo de arriba, más ninguna fricción ni trabajo de flecha.

p. 359

$\hat{H} = -2751$ kJ/kg. $\hat{U} = -2489$ kJ/kg

p. 361

2. Disminuir P de manera isotérmica hasta 1 atm, enfriar a 1 atm hasta 80.7°C, condensar a 80.7°C y 1 atm, enfriar el líquido a 1 atm hasta 25°C y aumentar la presión a 5 atm.

3. Manteniendo la presión constante a 1 atm, enfriar el agua a 25°C, disolver NaOH en agua a 25°C, y llevar la solución a 50°C.

4. Manteniendo la presión constante a 1 atm, enfriar el O_2 a 25°C, mezclar el O_2 con CH_4 a 25°C, llevar a cabo la reacción a 25°C, calentar el gas producido a 300°C.

p. 366

1. **(a)** ii; **(b)** i; **(c)** iii

2. Determinando z para el C_2H_6 en cada una de las condiciones del sistema. Si z se acerca a 1 en ambos estados, puede ser razonable despreciar $\Delta\hat{H}$.

p. 368

1. $C_v = (\partial\hat{U}/\partial T)_v$,
$C_p = (\partial\hat{H}/\partial T)_P$

2. **(a)** exacta;
(b) imprecisa;
(c) buena aproximación.

3. ΔH = (5g)[0.5 cal/(g·°C)](20°C) = 50 cal

p. 371

1. 28.5 J/(mol·°C)

2. 5 cal/(mol·°C); 7 cal/(mol·°C)

3. **(a)** 22.44 kJ/mol;
(b) −25.78 kJ/mol;
(c) -2.22×10^5 Btu/h.(Despreciar los efectos de la presión.)

p. 373

1. ($CaCO_3$(s): C_p = 26 + 7.5 + 3(17) = 84.5 J(mol·°C)

2. ΔH = {(2 kg)[2.5 kJ/(kg·°C)] + (1 kg)(1.8 kJ/(kg·°C))}(10°C) = 68 kJ
$\Delta\hat{H}$ = 68 kJ/3 kg = 23 kJ/kg

3. $\Delta\hat{H}$ = 25 cal/g

4. $(C_p)_{mezcla}$ = [(0.50)(1.00) + (0.50)(0.54)]cal/g = 0.77 cal/g

p. 381

1. Sí; no.

2. **(a)** 0; **(b)** 900 J/mol
(c) Enfriar el vapor a 75°C; condensarlo a 75°C; enfriar el líquido a 25°C.

3. $\Delta\hat{U}_f \approx 5500$ cal/mol
$\Delta U_v = \Delta\hat{H}_v - RT$ = 26,710 cal/mol

p. 382

1. Ecuación 8.4-3.

2. Ecuación 8.4-4.

3. De la ecuación 8.4-6, la pendiente de la línea es $-\Delta\hat{H}_v/R$.

4. De la ecuación 8.4-7, la pendiente de la tangente a la curva en $p^* = 1$ atm es $-\Delta\hat{H}_v/R$.

5. Ecuación 8.4-8.

6. $\Delta\hat{H}_v(T_2) = \int_{T_2}^{T_1} C_{p1}\,dT + \Delta\hat{H}_v(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{pv}\,dT$

p. 392

Aire a 25°C, h_r = 20% ⇒ h_a = 0.0040 kg H_2O/kg aire seco; T_{bh} = 12.5°C; T_{pr} = 0.5°C; $\hat{V}_H$ = 0.85 m³/kg de aire seco, $\hat{H}$ = (35.00 − 0.27) kJ/kg de aire seco = 34.73 kJ/kg de aire seco.

p. 395

1. **(a)** $(C_p)_{gas}$, $(C_p)_{líquido}$ y $(\Delta\hat{H}_v)_{líquido}$ son independientes de la temperatura, y el cambio de entalpia del líquido sin evaporar es pequeño comparado con el calor de vaporización y la entalpia del gas.
(b) Sí. **(c)** No.

2. T_{as} = 11°C; h_a = 0.0069 kg H_2O/kg aire seco; h_r = 70%; $\hat{H}$ = (31.60 − 0.06) kJ/kg aire seco = 31.54 kJ/kg aire seco.

p. 397

1. **(a)** $\hat{H}$ = −40 kJ/mol A; **(b)** $\hat{H}$ = 20 kJ/mol A

2. $Q = \Delta H$ = (5)(−40) kJ = −200 kJ (desprendidos)

3. Q = 5(−60 + 40) kJ = −100 kJ (desprendidos)

p. 402

1. -97 Btu/lb_m de solución.
2. 77°F (la temperatura de referencia del H_2SO_4).
3. 190°F. 65% por peso de H_2SO_4. (La temperatura más alta en una línea entre los puntos de alimentación.)
4. **(a)** -60 Btu/lb_m de solución. **(b)** 30 Btu/lb_m de solución. El calor de la solución a 77°F (o la energía necesaria para calentar la solución de 77°F hasta su temperatura aproximada de mezcla adiabática, de 195°F).

p. 406

1. 130°F, 0.15
2. 600 Btu/lb_m
3. Fracción de vapor ≈ (0.50 − 0.18)/(0.88 − 0.18) = 0.46

p. 442

2. La segunda oración es incorrecta y la primera es correcta, pero sólo si reactivos y productos están a la misma temperatura. La energía liberada por la ruptura de los enlaces de los reactivos y la formación de enlaces en los productos debe transferirse del reactor para mantener los productos a la misma temperatura; de lo contrario, permanecerá en el reactor y elevará la temperatura del producto. Si el reactor es adiabático, los productos a mayor temperatura estarán en el *mismo* nivel de energía que los reactivos a menor temperatura.

p. 446

1. $H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ cuando se alimentan cantidades estequiométricas de reactivos, la reacción procede hasta su terminación, y reactivos y productos están a las mismas temperatura y presión. Igual que arriba, con reactivos y productos a 25°C y 1 atm.
2. **(a)** -20 kJ/mol A reaccionaron; **(b)** exotérmica; **(c)** retirarse; **(d)** mayor.
3. La del calor latente de vaporización de C_6H_{14} a 25°C y 1 atm.
4. $\Delta \hat{U}_r(T) = \Delta \hat{H}_r(T) + 2\,RT$
5. $\Delta \hat{H}_r = \sum_{\text{productos}} |\nu_i|\,\hat{H}_i - \sum_{\text{reactivos}} |\nu_i|\,\hat{H}_i$

   En general, $\hat{H}_i = \hat{U}_i + P\hat{V}_i$; para líquidos y sólidos $\hat{H}_i \approx \hat{U}_i$; y para gases ideales $P\hat{V}_i = RT$, de modo que $\hat{H}_i = \hat{U}_i + RT$. Para obtener el resultado deseado, sustituir $\hat{H}_i$ en la expresión para $\Delta \hat{H}_r$ y reconocer que

$$\Delta \hat{U}_r + \sum_{\text{productos}} |\nu_i|\,\hat{U}_i - \sum_{\text{reactivos}} |\nu_i|\,\hat{U}_i$$

p. 448

1. Vea el último párrafo de la sección 9.2.
2. Multiplique la ecuación 2 por -2 y sume el resultado a la ecuación 1.

   $2A + B - 2A - 2D \rightarrow 2C - 2C - 6E$

   ⇓

   $B + 6E \rightarrow 2D,\ \Delta \hat{H}_r = \Delta \hat{H}_{r1} - 2\,\Delta \hat{H}_{r2} = 3000$ kJ/mol

p. 449

1. La reacción de formación del CO es $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$, de modo que el calor de formación es $-\frac{1}{2}$ veces el calor de la reacción dada, o -110.5 kJ/mol. (Esto concuerda con el valor de la tabla B.1.)
2. El calor de vaporización del propano a 25°C.
3. $\Delta \hat{H}_r^\circ = (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{CO_2} + 2(\Delta \hat{H}_f^\circ)_{H_2O(v)} - (\Delta \hat{H}_f^\circ)_{CH_4}$

p. 465

1. **(a)** $\Delta \hat{H}_f^\circ(\text{soln}, n = 50) = (\Delta \hat{H}_f)_A - 100 - 10 = -110$ kJ/mol A
   (b) $\Delta \hat{H}_f^\circ(\text{soln}, n = \infty) = -115$ kJ/mol A
2. **(a)** $\hat{H}(25°C) = -110$ kJ/mol A
   (b) $H(25°C) = -550$ kJ

p. 467

1. $LHV = 2658$ kJ/mol
   $HHV = 2658 \text{ kJ/mol} + 5(44.013 \text{ kJ/mol}) = 2878$ kJ/mol
2. $HHV = (0.40)(143 \text{ kJ/g}) + (0.60)(55 \text{ kJ/g}) = 90.2$ kJ/g
3. Para el carbón:
   ($150/ton)(1 lb_m/15,000 Btu)(1 ton/2000 lb_m) $= 5.0 \times 10^{-6}$ $/Btu

   Para el gas natural:

   x($/ton)(1ton/2000 lb_m)(1 lb_m/23,000 Btu) $= 5.0 \times 10^{-6}$ $/Btu

   ⇓

   x = $230/ton

p. 470

1. La temperatura del producto cuando el combustible se quema por completo en un reactor adiabático.
2. Calor perdido a través de las paredes del reactor, reacción incompleta.
3. Con la alimentación de aire, el calor liberado por la combustión de una cantidad fija (p. ej., 1 mol) de combustible se emplea para calentar el nitrógeno del aire, lo mismo que los productos de reacción y el exceso de oxígeno, mientras que sólo este último debe calentarse en una alimentación de O_2 puro. Si se agrega una cantidad fija de calor a una mayor cantidad de material, el aumento de temperatura resultante debe ser menor.

p. 472

1. **(a)** Ignición —incremento abrupto de la velocidad de una reacción de oxidación.
   (b) Temperatura de ignición —temperatura a la cual se realiza la ignición cuando una mezcla de combustible se calienta despacio.

(c) Retardo en la ignición —tiempo entre el momento en que la mezcla alcanza su temperatura de ignición y el inicio de dicha ignición.
(d) Límites de inflamabilidad —límites de una composición fuera de los cuales no puede darse la ignición ni la explosión.
(e) Punto de inflamación de un líquido —temperatura a la cual el líquido desprende suficiente vapor para formar una mezcla inflamable con el aire sobre la superficie del líquido.

2. (a) Una explosión o ignición; no habría reacción alguna.
(b) Sí; la reacción cesaría.
(c) Hay una región entre el chorro emergente (metano puro) y la masa del aire de la habitación (casi sin metano) dentro de la cual la fracción de metano cae entre los límites de inflamabilidad. La flama persiste en esta región.

p. 474

1. Una flama es una zona de combustión en la cual diversas especies sufren transiciones de estados de alta energía a otros de menor energía. La energía perdida en las transiciones se desprende como luz visible.
2. En flamas de baja temperatura, que se forman cuando el combustible y el oxígeno no están bien mezclados, se generan partículas de carbón que no se queman, pero el calor en la zona de reacción las eleva a una temperatura en la cual brillan de manera incandescente. El resultado es una flama amarilla. A temperaturas de combustión mayores, se forman diversas especies intermedias que se excitan a estados de alta energía y emiten luz azul al regresar a los estados inferiores. El resultado es una flama azul.
3. En una detonación, se forma un frente de presión (onda de choque) que se propaga a velocidad supersónica, comprimiendo y encendiendo con rapidez la mezcla inflamable y dando la apariencia de una combustión instantánea. En la vecindad de la detonación, la fuerza de la onda de choque puede demoler un edificio o impulsar una bala. El ruido es la vibración de los tímpanos provocada por la onda de choque.
4. La velocidad de la reacción depende en gran medida de la temperatura; la temperatura ambiente es inconmensurablemente baja.

p. 508

1. (a) 1; (b) x_1
2. Diez variables (flujos de A, B, C y D en la entrada, A, B y C en el producto en vapor, y B, C y D en el producto líquido) −4 balances (A, B, C y D) −2 relaciones (dada la división de B, la relación de equilibrio para C) = 4 grados de libertad.

p. 511

1. Mezclador—3, separador—4.
2. 5 grados de libertad (7 grados de libertad locales − 2 enlaces).

p. 550

1. (a) Acumulación, entrada, salida (aunque el balance de masa dará el resultado de que la acumulación = 0).
(b) Todos, excepto generación;
(c) Acumulación, salida, consumo.
2. $dm/dt = 10$ kg/h − 10 kg/h = 0 kg/h

p. 553

1. $dy = (2-t)dt \Rightarrow \int_1^y dy = \int_0^t (2-t)dt$

$$\Rightarrow y = 1 + 2t - \frac{t^2}{2}$$

2. $\dfrac{d_y}{2-y} = dt \Rightarrow \int_1^y \dfrac{d_y}{2-y} = \int_0^t dt$

$$\Rightarrow -\ln(2-y)]_1^y = t$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2-y}\right) = t$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{2-y}\right) = e^t$$

$$\Rightarrow y = 2 - e^{-t}$$

3. $\dfrac{d_y}{2-y} = (2-t)dt \Rightarrow \int_1^y \dfrac{d_y}{2-y} = \int_0^t (2-t)dt$

$$\Rightarrow -\ln(2-y)]_1^y = 2t - \frac{t^2}{2}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2-y}\right) = 2t - \frac{t^2}{2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{2-y}\right) = \exp\left(2t - \frac{t^2}{2}\right)$$

$$\Rightarrow y = 2 - \exp\left(-2t - \frac{t^2}{2}\right)$$

p. 562

1. Desprecie los cambios en $\dot{E}_k$ y $\dot{E}_p$ sin acumulación de masa; $\hat{U}$ y $\hat{H}$ independientes de P; no hay cambios de fase ni reacciones químicas; no hay variaciones espaciales en T; C_v y C_p constantes.
2. Cuando se diferencia la expresión de U_{sis} para obtener la ecuación 11.3-9, si C_v varía con la temperatura (y, por tanto, con el tiempo), sería necesario agregar otro término de la forma $M(T_{sis} - T_r)(dC_v/dt)$.

p. 613

1. −1, + 2
2. La línea para la cual la suma de los cuadrados de los residuos es un mínimo.

3. Sí. (Corolario—no.)
4. Las desviaciones positivas y negativas de la línea se cancelarían, quizá haciendo que un pésimo ajuste se viera bien.

p. 615

1. Lineal.
2. No lineal.
3. No lineal.
4. **(a)** Lineal; **(b)** no lineal
5. **(a)** Lineal (multiplicar la ecuación por z); **(b)** no lineal; **(c)** lineal.

p. 616

1. Una línea recta en una gráfica de f contra x sólo puede intersectar el eje x en un punto.
2. Una raíz. (La intersección de una línea de 45° que pasa por el origen con una curva que se inicia en 1 cuando $x = 0$ y disminuye, tendiendo a 0 conforme x tiende a infinito.)

p. 617

1. **(a)** $x = 4$ y $x = 0$; **(b)** $x_p = 15/4$; $x_n = 5$. Converge hacia $x = 4$.
2. La ecuación para una línea en una gráfica de f contra x que pasa por (x_n, f_n) y (x_p, f_p) es $f = f_n + [(f_p - fn)/(x_p - x_n)](x - x_n)$. La intersección de esta línea con el eje x, que llamaremos x_{nueva}, se obtiene estableciendo $f = 0$ y despejando x de la ecuación obtenida. El resultado es la ecuación A.2-1.

p. 619

1. Sí. No. Se pueden obtener las raíces en forma directa.
2. El valor de $f'(x_0)$ sería 0, y el término de corrección f/f' se dispararía.

p. 621

1. **(a)** Sustitución sucesiva modificada; **(b)** sustitución sucesiva; **(c)** aceleración.
2. 13.6

p. 622

1. 2.60
2. Una línea en una gráfica de f contra x que pasa por (2, 2.3) y (2, 3.245), interseca la línea de 45° en $x = 2.60$.

p. 630

1. 80
2. 84
3. 80. La función es cúbica, así que la regla de Simpson es exacta.

CAPÍTULO DOS

2. **(c)** 120 hp

6. 4.3×10^5 millas

8. **(b)** 2.6 kg

10. 25 m^3

14. **(b)** 0.135 m/s^2

18. **(a)** $s_T = 2.3$°C

20. **(a)** $s_X = 2.2$

24. **(a)** 88.8 cm/s (o 0.888 m/s)

26. **(b)** 1.13 g/cm^3

28. **(b)** $t(C = 0.1$ mol/L$)$ = 1.12 min (extrapolado), 1.70 min (exacto)

30. **(d)** $xy = 2e^{3y/x}$

32. **(b)** 109 kg/h

34. **(a)** $k = 93 \times 10^{-3}$ min^{-1}

36. $k = 1.573$ (adimensional). La respuesta puede variar un poco.

38. **(b)** Corridas 1, 2, 3, 4 ⇒ $b = 0.52$. La respuesta puede variar un poco.

40. **(c)** $t = 209.5$ h

42. **(b)** Para el Lab 1, $k = 0.0062$ s^{-1}

44. $a = 6.536$

CAPÍTULO TRES

2. 360 lb_m/ft^3

4. $68.42 en Francia

6. **(a)** 445 L

8. $(GE)_{solución} = 1.5$

10. **(b)** 1.00×10^3 N

12. **(b)** 4.6 kg Ile/h

14. **(f)** 1.08×10^6g C

16. **(b)** 8715 lb_m/h

18. 0.300 g $CaCO_3$/g de suspensión

20. **(c)** 3.84×10^{-5} kg $CaSO_4$

22. **(a)** GE = 0.903

24. 0.917 g/cm^3

26. **(a)** Muestra 1: 15.6 mol% de CH_4, 6.2% por peso de CH_4

28. (c) 87.7 s

30. 0.155 g

32. **(e)** 0.737 atm

36. $P = 32.9$ psi

38. **(b)** $F_{min} = 2.0 \times 10^5$ N

40. $P_{atm} = 775$ mm Hg

42. **(a)** $x = 10$ cm ⇒ $R_{agua} = 424$ cm

44. **(b)** 6.54 psig

46. **(a)** 393 mm Hg

48. **(c)** 153°F

50. **(b)** 3.26°C/s

52. **(b)** 2.6 lb_m CO

54. A 94°C, $k = 0.707$ L/(mol·min)

CAPÍTULO CUATRO

4. **(d)** $x_{O_2} = 0.21\ n_2/(n_1 + n_2)$

6. **(b)** Deben especificarse dos incógnitas

8. **(c)** Se rompen 0.22 (22%) de los huevos grandes

10. 207 gal

12. **(b)** 5.80×10^3 mol CH_3OH/h

14. **(a)** 6480 lb-mol/h

16. **(b)** 2.96 L solución al 20%/L solución al 60%

18. **(b)** 8.8×10^7/año

20. **(a)** 1.2×10^{-3}mol H_2O(v)/mol

22. **(c)** $x_P = 0.20$, $m_P = 100.0$ ⇒ $n_A = 3.29$, $n_B = 1.10$

24. **(b)** velocidad = 8.33 m/s

26. **(c)** 423 kg SO_2/min retirados del gas de alimentación

28. 3 balances para el sistema global, 2 para la Unidad 1

30. **(c)** 39.8% de sal en el efluente del cuarto evaporador

32. **(b)** 28.6 kg de concentrado al 42%

34. **(b)** Tasa de recirculación = 1.60

36. **(b)** 9.71 kg de C_6H_{14} recirculados/kg C_6H_{14} alimentados

38. **(c)** 3796 kg de vapor alimentado al depurador

40. **(c)** 17.6% en exceso de NH_3

42. $\xi = 56.2$ mol/s

44. 7380 kg 80% H_2SO_4

46. **(b)** $X_A = X_B = 0.496$

48. **(c)** $X_{CO} = 0.156$

50. **(c)** Rendimiento fraccionario de $C_2H_5Cl = 0.875$

52. 1533 kg de mineral

54. Para la 1a. mezcla de alimentación, $y_A = 0.2027$, $y_E = 0.0393$

56. **(b)** El CH_3OH entra al reactor a velocidad de 50.0 kmol/h

58. **(c)** 85.9 kmol/h de recirculación

60. **(a)** Conversión en un paso = 14%

62. **(b)** 2.535×10^4 kmol/h n-C_4H_{10} en la recirculación de la emulsión, 2220 kmol H_2SO_4/h y 1200 kmol H_2O/h en la recirculación del ácido, y 1040 kmol i-C_4H_{10}/h recirculados de la columna de destilación

64. **(b)** 66.5 kmol/h

66. 250 kmol/h
68. **(b-iii)** 9.1 mol% de CO_2
70. **(c)** 18.6% de aire en exceso
72. **(a)** Porcentaje de aire en exceso que se desea = 11%
74. 10.7% CO_2, 9.8% H_2O
76. **(b)** 3.72×10^5 mol de aire/Tm de carbón
78. Derivación (*bypass*) del 30%
80. **(b)** Porcentaje mínimo de aire en exceso = 117%.

CAPÍTULO CINCO

2. Densidad a granel = 3.26 g/cm^3
4. **(c)** 35.4 kg $CuSO_4$ (anhidro)
6. **(b)** 9.3% de error
8. **(b)** 555
10. 165 m/s
12. PM desconocido = 3.9
14. **(a)** 880 cm^3/s
16. 71.2%
18. 1.52
20. **(c)** 58.5 g/L
22. **(a)** y_B (9 am) = 0.62×10^{-6}
24. **(b)** $1,048,000/mes
26. **(b)** 3595 mol de aire de dilución/s
28. **(b)** 3.3 cm H_2O
30. 4.0×10^4 m^3 (TPE) de aire/h
32. **(a)** 346 kPa
34. **(c)** 1.2×10^5 Å
36. **(b)** $x = 0.5 \Rightarrow V = 2.16 \times 10^4$ L
38. **(b)** 71% de conversión de propileno
40. **(b)** 196 kg de acetona vaporizada/h
42. 0.150 mol Cl_2/mol
44. 1.8% Fe_2O_3
46. **(a)** 4.08×10^5 L gas/min salen del condensador
48. **(b)** $f_{SO_2} = 0.602$ a 600°C
50. 846 SCMH recirculados
52. 25.7 mol% CO_2, 6.5% CO,...
54. **(a)** Efluente del reactor (**C**): 49.4 kmol/h, 26% H_2, 53% CH_3OH, 0.03% H_2O
56. 135 m^3/h
58. $P_{SRK} = 7.3$ atm
60. 1.57×10^4 L/h
62. **(b)** 37.4 lb_m
64. **(b)** $z = 1.6$
66. 320°F
68. 74.3 mol
70. **(b)** $P > 2.1 \times 10^4$ atm; **(c)** 5 ciclos
72. **(b)** 34,900 galones
74. 0.041 m^3
76. 126 ft^3/min
78. **(b)** 29.9 m^3/h
80. 1.63 kmol/min
82. **(b)** $C_{11}H_{20}O_{10}$

CAPÍTULO SEIS

2. **(b)** 0.235 g vapor/g total
4. 58.8 kJ/mol
6. $T_b = 116$°C
8. 8.0×10^{-4} mol
10. **(b)** 6.85°C
12. **(b)** 99.7% de condensación
14. A 70°F y 50% r. h., $\rho_{aire} = 1.196$ g/L
16. 5.07×10^4 ft^3/min
18. 0.310 m^3 aire de salida/m^3 aire de alimentación
20. **(c)** 0.479 lb-mol de octano perdidas
22. **(c)** 2.52°C
24. **(b)** 29°C
26. **(b)** 96% de recuperación si se emplea el refrigerante
28. 1.81 gal. condensados/min
30. **(b)** Enfriar a 7.8°C
32. **(a)** 0.0148 kmol CH_3OH/min
34. $\dot{V}_{entrada} = 2.09 \times 10^5$ ft^3/h
36. **(b)** $\dot{V}_{entrada} = 2590$ ft^3/h
38. $T_{pr} = 58.8$°C
40. **(b)** $x = 0.00536$ mol C_3H_8/mol
42. **(a)** 1097 mol salen del convertidor, 15.5% de N_2O
44. **(b)** 8.33×10^{-2} m^3 alimentación en gas/kg alimentación líquida
46. 0.0711 mol benceno/mol
48. $x_{CH_4} = 1.46 \times 10^{-4}$ mol CH_4/mol
50. **(c)** 127 cm^3
52. 85.85°C
54. **(a)** $P = 151$ psig
56. **(a)** 0.096 mol C_6H_6/min
58. **(b)** 22.6% de benceno $\Rightarrow T_{peb} = 108.1$°C
60. **(d)** 0.39 m
62. **(d)** $x_B = 0.400 \Rightarrow y_B = 0.795$, $P = 444$ mm Hg
66. **(c)** 0.46 mol de vapor/mol de líquido
68. **(d)** 64.5°C
70. 79.9°C

72. **(c)** 0.19 lb-mol H_2O/lb-mol

74. 32.3%

76. **(c)** 23.0 kg A

78. 0.428 lb_m de cristales/lb_m de líquido

80. 2044 kg/h recirculados

82. **(c)** 64 lb_m recirculadas/lb_m de alimentación fresca

84. $T_m = 1.9°C$

86. 83.5 g/mol, 6.38 kJ/mol

88. 4.5 g de estireno en la fase de etilenglicol

90. **(a)** La extracción requiere 13,000 kg de hexano

92. **(b)** 0.2965 kg de solución alcalina/kg de caldo acidificado

94. Fase rica en agua: 21% de acetona, 3% de MIBK, 76% de agua (las respuestas pueden variar)

96. **(c)** Para el sistema 2, $\beta_{aw} = 41.8$ (las respuestas pueden variar)

98. **(a)** 33.1 gramos de gel de sílice

100. **(b)** 1.13 horas (68 minutos)

CAPÍTULO SIETE

2. **(b)** 3000 PM

4. **(a)** $\dot{E}_k = 1.40 \times 10^{-5}$ hp

6. **(b)** $u = 25.4$ ft/s

8. $\dot{E}_{máx} = 3.43 \times 10^6$ kW · h/wk

10. **(b)** $Q = -765$ J

12. 2338 J/mol

14. 9.0×10^3 cal

16. **(a)** (i) 941 cm^3, (ii) 19.5 J, (iii) 64.3 J

18. **(c)** $\Delta\dot{E}_p = -\dot{W}_s$, $\dot{W}_s > 0$

20. **(a)** 246 L/s

22. 477 m/s

24. **(a)** 6.02×10^7 J/s

26. 5.80×10^4 kW

28. **(b)** 2.09 kg de vapor/s

30. **(a)** 300 kJ/h

32. **(b)** 12 kW

34. **(a)** Cada 13 segundos

36. **(a)** Se evaporan 0.296

38. **(b)** 2920 kJ/s

40. 587 kJ/h

42. **(a)** 2.63×10^4 cal

44. **(c)** 5.70×10^4 kJ

46. 38 g

48. **(a)** Se evaporan 0.53 g

50. Se evaporan 2.6 g

52. **(a)** 0.894 m/s

54. **(a)** 122 L/min

56. 76.2 m^3/min

58. 0.62 kW

CAPÍTULO OCHO

2. **(c)** $\Delta\hat{U} = 2160$ J/mol

4. **(d)** 31.71 kJ/mol

6. **(c)** −110.7 kJ/mol

8. 7193 kW

10. **(b)** $C_p \approx 0.223$ kJ / (mol · K)

12. **(c)** Costo diario total = $4.72

14. **(a)** −2156 kW

16. 1833 Btu/h

18. −0.07643 kJ/g

20. 1810 m^2

22. 3.41 m^3/s

24. **(c)** 0.400 m^3 de vapor/m^3 de propano

26. **(b)** Humedad relativa = 79.7%

28. 1.39×10^6 J/día

30. **(b)** 290 kW

32. **(a)** 792°C

34. $\Delta\hat{H}_{analítica} = -1730$ cal/g

36. **(c)** 60.12 kJ/mol

38. -1.90×10^4

40. **(a)** 1.95×10^5 kJ/h

42. $\Delta\hat{H}_v(100°C) \approx 38.2$ kJ/mol

44. **(c)** 33.4 kJ/mol

46. **(d)** −181 kJ/m^3 de aire alimentado

48. 733 kW

50. **(b)** 257 kW

52. **(a)** 2.06×10^4 kW

54. **(d)** $T_{f2} = 34°C \Rightarrow T_{a1} = 504.6°C$

56. **(b)** 163 kg/h de vapor adicional

58. **(c)** 3733 kg/h de agua fresca

60. **(c)** 0.51 g se evaporan

62. **(a)** 1760 kW

64. **(d)** 1.16×10^5 kJ/h

66. **(b)** $x_F = 0.5$, $T_f = 110°C$, $P = 760$ mm Hg $\Rightarrow T_{evap} = 52.2°C$

68. **(a)** 0.840 kg de vapor generado, 973 kJ transferidos del condensador

70. $T_{pr} = 77.3°F$, $\hat{H} = 43.9$ Btu/lb_m DA

72. **(d)** $Q = -31$ J

74. **(b)** 1.35 toneladas de enfriamiento

76. **(b)** 0.0119 kg de H_2O agregados/min

78. **(b)** 67 m^3

Índice

Absorbedor, 168
Absorción, 237, 279
  torre de, 168
Aceleración gravitacional, 12
Acetileno, síntesis a partir de metano, 492, 502
Ácido sulfúrico fumante, *ver* Óleum
Ácido tereftálico (TPA), 228-229
Adiabático:
  enfriamiento, 392-393
  humidificación, 393
  proceso, 314, 319
  proceso de mezcla, 401
  saturación, curva de, 395
  sistema, 338
  temperatura, de flama, 236, 467
  temperatura de saturación, 395
Aditividad de volumen, 189
Adsorbato, 275
Adsorbente, 275
Adsorción, 238, 275
  isoterma de, 275
Agotamiento, torre de, 168
Agua de hidratación, 69, 267
Aire:
  acondicionador de, 431
  100% seco, 251
  de dilución, 159
  en exceso, 145
  mezclas con vapor de agua, 384
  teórico, 145
Aire teórico, 145
Ajuste de curvas:
  datos dispersos, 30
  datos no lineales, 25
  función de la ley de potencias, 27
  función exponencial, 27
  línea recta, 24
Ajuste de escala (aumentada y reducida) del diagrama de flujo de un proceso, 94
Alfa Centauri, 31
Algoritmo, 505
Amagat, ley de, 197
Amortiguación, parámetro de, 620
Análisis de Orsat, 144
Análisis último o elemental:
  aproximado, 184
  de aceite combustible, 225
  de datos de proceso, 22
  del carbón, 495
Antoine, ecuación de, 246
  constantes, 644-645
API, grados (°API), 45
Aplicaciones de la ingeniería química, 3-5
Arquímedes, principio de, 32
Arrhenius, ecuación y ley de, 41, 570
Aspersor (rociador), 217
Avogadro, número de, 49

Bajantes, 164
Balance, 85
Balance de energía mecánica, 333, 334
Balances:
  cierre de, 151
  de energía, 98, 313, 337
  de especies atómicas, 125, 129, 133
  de especies moleculares, 125, 128
  de hidrógeno atómico, 125
  de hidrógeno molecular, 125
  de masa, 83
  de materia, 83
  de procesos continuos en estado estacionario, 86
  de procesos reactivos, 125
  de un proceso, 96
  diferenciales, 86, 153, 546
  ecuación general, 85, 153, 546
  en procesos de unidades múltiples, 104-105
  generales, 104
  independiente, en sistema no reactivo, 96
  independiente, en sistema reactivo, 126
  integral, 85, 153, 548
  integrales en procesos continuos y semicontinuos, 88
  integrales en procesos intermitentes, 87
  simultáneos, 562
  transitorios, 562
Balances de materia, cálculos, 89, 99
Balances independientes, 96
Balances simultáneos de materia y energía, 332, 459
Barómetro, 58
Base de cálculo, 51, 93, 95, 154

Baumé, grados (°Bé), 45
Benedict-Webb-Rubin, ecuación de, 202
Bernoulli, ecuación de, 340
Biomasa, combustión de, 72
Bloque:
de convergencia, 517
proceso en, 511
Bourdon, calibrador de, 58
Brouillette, P., 220
Btu (unidad térmica británica), 316
Bung, 32

Cabeza, 54
espacio de presión, 587
Cabezal, de un reactor, 74
Caja seca, 215
Calcinación, 484
Cálculo, reglas útiles, 552
Cálculos con ayuda de la computadora, 505
Caldera de recuperación de calor residual, 375, 413
Calibración, 22, 68
Calidad del vapor, 347
Calor, 315
de combustión estándar, 449
de formación, 448
de iones, 465
de solución, 461
estándar, 448
de fusión, *ver* Calor latente
de hidratación, 494
de mezcla, 396
de neutralización, 461
de reacción, 441, 443-444
a partir de los calores de combustión, 450
a partir de los calores de formación, 448
de solución, 396
valores selectos, 657
de vaporización, *ver* Calor latente
sensible, 366
Calor latente, 378
de fusión, 378
de diversas sustancias, tabla B.1
de vaporización, 243, 378
del agua, 378
estimación, 381
Caloría, 316
Calorímetro, 411, 446
Cambios de fase, operación de, 237
Campana de combustión, 586
Cantidades adimensionales, 20, 22
Capacidad calorífica:
a presión constante, 368
a volumen constante, 366
de una mezcla, 373
estimación por la regla de Kopp, 372
tabla de, 639-641
Carbón:
análisis aproximado, 184
análisis último o elemental, 494
carbono fijo, 185
ceniza, 185
contenido de humedad, 184
gasificación, 492
materia volátil, 184
materia mineral, 185
Carbón activado, 275
Caída en la producción, 43
Cemento Portland, 225
Centrífuga, 584
Chen, ecuación de, 381
Ciclo, 512
desgarrar el, 516
Ciclo convertidor, 597
Cierre del balance de materia, 151
Cifras significativas, 13, 30
Cinética de Michaelis-Menten, 571
Clapeyron, ecuación de, 243, 381
Claus, proceso de, 225
Clausius-Clapeyron, ecuación de, 244
Cloruro de etilo, síntesis de, 489
Cloruro de polivinilo (PVC), 581
clorado (CPVC), 582
Coeficiente de distribución, 271
Coeficiente de transferencia de calor, 599
Columna de destilación, 157
Combustibles, 465
Combustión, 142, 155, 470
balance de materia para la, 146
de biomasa, 72
incompleta, 143, 155
parcial, 143, 155
reacciones de, 142
química de la, 142-143
Composición:
en base húmeda, 143
en base seca, 143
estimación a partir de los productos de combustión, 149
química, 48
Compresión de vapor, 420
Comprobación de una respuesta lógica, 15
Compresibilidad, gráfica general de, 207
Compuestos hidratados, 69
Concentración, 53, 65
másica, 53
molar, 53
Concentración por congelación, 425

Condensación, 249, 278
Condición de frontera, 546
Consistencia de una mezcla sólido-líquido, 503
Constantán, 78
Constante de los gases, *ver* tabla de la cara interna de la cubierta delantera
Control de calidad, 33
Control estadístico de calidad, 19
Convección, 599
Convergencia:
  criterios de, 622
  tolerancia de, 622
Conversión:
  en un paso, 135
  porcentaje de, 118
  total, 135
Coordenadas logarítmicas, 28
  escala logarítmica, 28
  papel semilogarítmico, 28
Corazón, 345
Corriente de purga, 138
Cox, diagrama de, 246
  para diversas sustancias, 247
Cristalización, 238
Cromatógrafo de gases, 71
Cuadratura, 377, 626-627
Cuellos de botella, solución de, 43
Cultivo microbiano, 35
Curva de calibración, 68
Curva de rompimiento, 309

Dalton, ley de, 197
Datos termodinámicos, tablas de, 325-329
Deacon, proceso, 172
Densidad, 44, 64
  absoluta, 214
  de líquidos y sólidos, 189
  estimaciones para mezclas, 189
  estimación a partir de la ecuación de estado de los gases ideales, 193
  total, 67, 214
Densitómetro, 66
Depósito de vapores químicos, 4
Derivación (*bypass*), 110, 116
Desgarre:
  del ciclo, 516
  corriente de, 516, 603
Deshidrogenación de etano, 490
Deshumidificación, 392
Desorbedor, 168
Destilación, proceso de, 237, 278
Destilado ligero, 294
Desviación estándar, 18-19, 31
Detonación, 473
Diagrama *Pxy*, 262
Diagrama *Txy*, 262
  para benceno-tolueno, 262
Diagrama de fases, 240, 278
  para CO_2, 241
  para H_2O, 241
  para agua-acetona-MIBK, 273, 274
  para sistemas ternarios, 273-275
Diagrama de fases de MIBK-acetona-agua, 274
Diagrama de flujo, 90
  ajuste de escala, 93, 94
Diagramas psicrométricos, 384
  para aire-agua, 385, 386
Diagramas de entalpia-concentración, 399
  amoniaco-agua, 403
  H_2SO_4-H_2O, 399
Difusividad, 41
Dilución del rastreador, método de, 163
Diluyente, 107
Dimensión, 8
Disco de ruptura, 583
Diseño, 42
  especificación, 522
  variables, 505
Diálisis, fluido de, 162
Duhring, gráficas de, 246
Dulong, fórmula de, 495
Duplicados, diferencia media entre, 68

Ebullición, 263
  de una mezcla, 263
  elevación del punto de, 271
  normal, 242
  punto de, 242, 253
Ecuación dimensional, 9
Ecuación estequiométrica, 116
  coeficientes, 117
  proporciones, 116
  relación, 117
  requerimiento, 118
Ecuaciones:
  cálculos basados en, 512
  simulación basada en, 523-524
Ecuaciones cúbicas de estado, 203
Ecuaciones de estado:
  cúbica, 203
  de Benedict-Webb-Rubin, 202
  de los gases ideales, 191
  de Peng-Robinson, 203
  de Redlich-Kwong, 203
  de Van der Waals, 203
  definición, 191

del factor de compresibilidad, 206
para gases no ideales, 199
SRK (Soave-Redlich-Kwong), 203, 213
virial, 201
Ecuaciones independientes, 127
Eficiencia térmica, 599
Elementos, *ver* tabla de la cara interna de la cubierta posterior
Energía:
cinética, 315
interna, 315
potencial, 315
Energía cinética específica, 314, 321
Energía de activación, 41
Energía interna, 315
de la reacción, 445
Energía potencial, 315
Enfriado por lluvia, 433
Enfriamiento por aspersión, 392, 433
Entalpia:
de reacción, 443
definición, 322
desviación, 388
específica, 314, 322
tabla, 363
Enzima, 4, 482
inmovilizadas, 4
Equilibrio:
constante de, para una reacción química, 122
de reacciones reversible e irreversible, 121
etapa en, 295
gas-líquido:
multicomponente, 255
un componente condensable, 249
líquido-líquido, 271
químico, 121
cinética del, 121
sólido-líquido, 264
termodinámica del, 121
vapor-líquido, 255
Escala logarítmica, 28
Escalas de temperatura, 61, 65
Celsius, 61, 65
Fahrenheit, 61, 65
Kelvin, 61, 65
Rankine, 61, 65
Escoria, 225
Espacio-velocidad, 235
Especies independientes, 126
Estado:
de referencia, 314
propiedad, 326
variables, 505
Estado crítico, 200
Estados correspondientes, ley de los, 207, 213
Estequiometría, 116
Estimaciones del orden de magnitud, 15, 16
Estándar:
calor, de combustión, 449
calor, de formación, 448
calor, de reacción, 444
condiciones, 194
desviación, 18
Etanol, síntesis a partir de etileno, 175
Etapa, 107
Etapa en el equilibrio, 295
Etapa ideal, 295, 535
Evaporación del agua de mar, 422
Evaporador de doble efecto, 421-422
Evaporador ultrarrápido, 426
Exceso de aire y aire teórico, 145
Extracción, proceso de, 237
Extracción líquida, 157, 237, 271
Extracto, 107
Extrapolación, 23

Factor de compresibilidad, 206
ecuación de estado, 206
gráficas generales, 207-211
Factor preexponencial, 41
Factores de conversión, 9
fracciones másicas y fracciones molares, 50
tabla de, *ver* la cara interna de la cubierta delantera
uso de, 9
velocidades de flujo másico y de flujo volumétrico, 45
velocidades de flujo másico y de flujo molar, 49
Farblunget, J. S., 78
Fermentación, 482
Fern, 32
Filtros de bolsas de tela, 355
Flama, 472-473
estacionaria, 473
frente de la, 472
retorno de la, 473
velocidad de la, 472
zona de ignición, 472
zona de reacción, 472
Flotación, 217
Flotación con espuma, 217
Fluido manométrico, 58
Fluido supercrítico, 200, 213
Flujo, con la corriente y a contracorriente, 347
Flujómetro, 24, 47
Flujómetro de Thomas, 345

Formación de depósitos de vapores químicos (DQV), 4, 222, 479
Formaldehído, síntesis de:
a partir de metano, 174
a partir de metanol, 429, 488
Fracción de conversión, 117, 118, 154
Fracción de grasa del cuerpo humano, 66
Fracción másica, 50, 65
Fracción molar, 50, 65
Fracción vacía, 67, 214
Fuerza, 12
Función exponencial, 27
Función objetiva, 99

Garganta, 354
Gas de combustión, 142, 159
Gas de síntesis, 593, 597
Gas licuado de petróleo, 142
Gas natural, 142
Gas perfecto, *ver* Gases ideales
Gases ideales, 192
ecuación de estado, 79, 191
mezclas, 196
g_c, 12
Generación de energía, 602
Generación de energía hidráulica, 336
Grado de avance de la reacción, 117, 119, 154
uso en balances de masa, 130
Grado de temperatura, 61, 62
Grados de libertad, 98, 99, 247, 505
a partir de la regla de las fases de Gibbs, 247
análisis de los, 98, 154, 505
en sistemas reactivos, 126
Grados de sobrecalentamiento, 250
Grados Twaddel (°Tw), 45
Gráficas:
de una sustancia de referencia a temperaturas iguales, 245
logarítmicas, 28
semilogarítmicas, 28
Gráfica de la sustancia de referencia, 245
Gramo-mol, 49, 65
Gravedad específica, 44, 64
valores selectos, 632-638
Grupos terminales, 581

Hemodializador de fibras huecas, 162
Herramienta *goalseek*, 616
Hidratos gaseosos, 300
Hidrógeno, balances molecular y atómico, 125
Hielo seco, 417
Higrómetro, 36, 224, 285
Hoja de cálculo, ecuación no lineal, 616
Homogeneidad dimensional, 20
Humedad, 253, 384
absoluta, 253, 384
contenido de, 184, 384
diagrama, 384, *ver* Diagrama psicrométrico
molal, 253
porcentaje de, 254
relativa, 253, 387
Humidificación, 392

Ignición, 471
retardo en la, 471
temperatura de, 471
Iniciador, 581
Integración numérica, 626, 627
Interpolación, 23
lineal de dos puntos, 23
Isooctano, síntesis de, 179-180
Isotermas:
de adsorción, 275
de Freundlich, 308, 309
de Langmuir, 276

Lavado, 237
Ley de Henry, 257
constante de la, 257
Ley de Hess, 447
Ley de potencia, 27
Ley de Raoult:
especie condensable única, 249, 278
general, 257
Ley de velocidad del *n*-ésimo orden, 570
Liofilización, 425
Lixiviación, 237
Lluvia ácida, 184
Lodo, tratamiento del, 503
Luz, velocidad de la, 31
Límites de confianza, 68
Límites de inflamabilidad, 158, 219, 471
Líneas de enlace, 273, 403
Líquido subenfriado, 327
Líquidos inmiscibles, 271
Líquidos parcialmente inmiscibles, 271

Manómetro, 58
de extremo abierto, 58
de extremo sellado, 58
diferencial, 58
ecuaciones manométricas, 59

inclinado, 77
para medir fluidos, 58
Mecha, 387, 430
Media (de un conjunto de datos), 16-17, 31
Medidor de orificio, 47, 48
Medidor de prueba seca, 215
Medidor Venturi, 354
Meshuggeneh, H., 351
Método *regula-falsi*, 617
Mezcla de gases ideales, 196
Mezcla de gases no ideales, 210-211
Mínimos cuadrados, método de los, 611
Miscibilidad, 271
Modular secuencial:
cálculos, 512
simulación con diagramas flujo, 512
Módulos, unidad de proceso, 512
Mol, *ver* Gramo-mol
Molaridad, 53, 65
Moléculas, 48
Molino de bolas, 67
Monómero, 581
Mosto, 482
Muestra:
desviación estándar, 18
media, 17
rango, 18
varianza, 18

Nausem, 72-73
Newton, correciones de, 208
regla de, 617-620
unidad de fuerza derivada, 12
Newton-Raphson, método de, 623-624
Nivel permisible de exposición (NPE), 223
Notación científica, 13
No_x, óxidos de nitrógeno, 605
Número de Prandtl, 34
Número de Reynolds, 34
Números atómicos, *ver* tabla, cubierta posterior

Óleum (ácido sulfúrico fumante), 291
Onda de choque, 473
Operación, 43
Oxígeno teórico, 145

Papel, logarítmico y semilogarítmico, 28
Papel de presión de vapor, 246
Partes por billón (ppb), 54
Partes por millón (ppm), 54
Pascal, 55. *Ver también* Factores de conversión en la cara interna de la cubierta delantera
Peng-Robinson, ecuación de estado de, 203
Pérdidas por fricción, 334
Peso, 12, 13, 30
Peso atómico, 48, 65
valores de, *ver* tabla, cubierta posterior
Peso molecular, 48, 65
polímero, 581
promedio, 50, 51, 52, 65
Peso molecular promedio, 50, 51, 52, 65
Pirómetro, 61
Pitzer, factor acéntrico de, 201
Platos, 163
Polimerización, 582
en suspensión, 582
Polímeros, 4, 581
peso molecular, 581
Polímeros, crecimiento de la cadena en, 581
Porcentaje en exceso de A, 118
Porcentaje molar, 50, 65
Porcentaje por masa, 50, 65
Porosidad, 214
Potencia eléctrica, 605
Poundal, 32
Precalentador, 499
Precisión, 13, 14, 30
Presión, 55, 65
absoluta, 57, 65
atmosférica, 55, 57, 65
cabeza de, 55, 56, 65
crítica, 199, 200, 213, 242
de vapor, 242, 278
del fluido, 55
del punto de burbuja, 259
del punto de rocío, 260
hidrostática, 55
manométrica, 57, 65
máxima permisible de trabajo nominal (MAWP, por sus siglas en inglés), 231
medición de la, 58
parcial, 196, 213
pseudocrítica, 211, 214
pseudorreducida, 211
reducida, 213
Presión absoluta, 57
Presión crítica, 199, 200, 213, 242
Presión de vapor, 242, 278
abatimiento de la, 269
del agua, 642-643
estimación, 243, 244
papel de la, 246
Presión hidrostática, 55
Presión parcial, 196, 213

Primera ley de la termodinámica, 316
para un sistema cerrado, 338
Proceso continuo, 84
Proceso de extracción-destilación, 107
Proceso de purificación, 237
Proceso de separación, 237
Proceso en estado estacionario, 84
Proceso intermitente (por lotes), 84
Proceso isotérmico, 314
Proceso semicontinuo, 84
Proceso transitorio, 84, 543
Procesos, 7, 43
alimentación (material de entrada), 43
continuo, 84
corrientes de, 42
definición, 42
en estado estacionario, 84
en estado no estacionario, 84, 543
intermitente o por lotes, 84
optimización de, 99
producto (material de salida), 43
químicos, consideraciones, 151
semicontinuo, 84
transitorio, 84, 543
trayectoria hipotética, 360
unidad de, 43
Producción de cumeno, 487
Producto pesado, 294
Productos químicos especializados, 3
Propiedad específica, 321
de gases selectos, 656
del calor, 369
energía cinética, 321
entalpia, 322
volumen, 43
volumen molar, 192
Propiedades coligativas de una solución, 268, 279
Proporciones estequiométricas, 117, 154
Psicrómetro, 430
Psicrómetro de cabestrillo, 387
Punto de burbuja, 259
Punto de congelación, 242
abatimiento del, 270
Punto de ebullición, 242, 278
Punto de ebullición normal, 242, 278
Punto de fusión, 242
Punto de rocío, 250, 259, 278, 328
general, 259
para una especie condensable, 250
Punto de sublimación, 242
Punto triple, 242
Purga, proceso de, 138, 154
corriente de, 138, 154
Rango (de un conjunto de datos), 18
Rango explosivo, 471
Rastreador, 163, 567
Rayleigh, alambique de, 576
Razón de partición, 271
Reacción:
constante de la velocidad de, 38, 40, 80
irreversible, 121
reversible, 121
velocidad de, 155
Reacción de desplazamiento agua-gas, 594
Reacción de formación, 448
Reacción endotérmica, 441
Reacción exotérmica, 441
Reacción de reformación por vapor, 594
Reactivo:
en exceso, 117, 118, 154
limitante, 117, 118, 154
Recalentado, 166
Recirculación, 110, 154
Referencia, estado de, 314, 325, 359
Refinado, 107, 170
Reflujo, 166, 294
Reformación por vapor, 594
Reformador, 594
Refrigeración, proceso de, 349
Regla de Kay, 211
Regla de Kopp, 372
Regla de la palanca, 405
Regla de las fases, *ver* Regla de las fases de Gibbs
Regla de las fases de Gibbs, 247-248, 278
Regla de Trouton, 381
Regla trapezoidal, 627-628
Reglas de mezclas, 211
Relación de partición, *ver* Coeficiente de distribución
Relaciones estequiométricas, 100, 117
Rendimiento, 123
Requerimiento teórico, 154
Residual, 611
Respirador purificador de aire, 278
Retorno (retrogresión de la flama), 473
Riñón artificial, 162
Rotámetro, 47, 48

Sacarificación, 482
Sales hidratadas, producción, 279
Saturación, 249
absoluta, 253
adiabática, 395

de una solución líquida, 264
molal, 253
porcentaje de, 254
relativa, 253
SCF (pies cúbicos estándar), 194
Schlimazel, L., 72
SCM (metros cúbicos estándar), 194
Secado, 392
Secado por aspersión, 216, 392
Sedimentación, proceso de, 161
Selectividad, 123
en la extracción, 307
Semicontinuo, proceso, 84
Separación, procesos multifásicos, 237
Settera, E. P., 73
Sifoneado, 335
Simpson, regla de, 627, 628-629
Simulación, *ver* Simulación de diagramas de flujo
Simulación de diagramas de flujo:
basada en ecuaciones, 523
paquetes comerciales en la, proceso, 534
modular secuencial, 512
Síntesis de estireno, 487
Síntesis de metanol, 227, 229
Sistema Americano de Unidades de Ingeniería, 10
Sistema CGS de unidades, 10
Sistema de proceso abierto, 314, 318
Sistema de proceso cerrado, 314, 315, 318
Slug, 32
Soave-Redlich-Kwong (SRK), ecuación de estado de, 203
Sobresaturación, 264
Solubilidad, 264
coeficiente de, de un gas en un líquido, 291
de KNO_3, NaCl y Na_2SO_4, 266
Solución de problemas, 43
Solución ideal, 258, 259
Solución sobresaturada, 264
Soluto, 107
Solvente, 107
SRK, *ver* Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong
Succión, 219
real, 219
teórica, 219
Sustancia incompresible, 189
Sustitución sucesiva, 620
Sustitución sucesiva amortiguada o modificada, 620
Sustitución retrospectiva, 15

Tamiz molecular, 238
Temperatura:
cero absoluto, 61
conversión entre escalas, fórmula, 62, 63
crítica, 199, 200, 213, 242
de autoignición, 471
de bulbo húmedo, 387
de bulbo seco, 384
de flama adiabática, 236, 466
de ignición, 470
de punto de burbuja, 259
de punto de rocío, 259
de saturación adiabática, 395
del aire húmedo, 387
del cuerpo humano, 347
en un reactor adiabático, 457
grado de, 62, 63
intervalo de, 62, 63
pseudocrítica, 211, 213
pseudorreducida, 211
reducida, 201
Temperatura absoluta, 60
Temperatura crítica, 199, 200, 242
Temperatura de bulbo húmedo, 387
Temperatura de bulbo seco, 384
Terminación, proceso de, 581
Termopar, 61, 78
Termómetro, 61
de resistencia, 61
Tiempo de residencia, 181
Torta de filtración, 69
TPE (temperatura y presión estándar), 194
Trabajo, 315
de expansión, 343
de flecha, 314, 320, 338
de flujo de, 314, 321, 338
Trazas de especies, 54
Turbina, balance de energía en una, 324

Ultrarrápido:
evaporador, 426
punto de inflamación, 282, 472
tanque de evaporación instantánea, 353
vaporización instantánea, 405, 418
Unidad, 8
compuesta, 10
conversión de, 9-10
derivada, 10
factores de conversión de, *ver* cara interna de la cubierta delantera
fundamental, 10
múltiplo, 10
sistemas de, 10-11

Unidades de fuerza derivadas:
dina, 12
libra-fuerza, 12
newton, 12
Unidades naturales de fuerza, 12
Unidades SI (Système Internationale d'Unités), 10

Validación de resultados, 15-16
Valor de calentamiento, 466
burdo, 466
de diversos combustibles, tabla, 467
inferior, 466
neto, 466
numérico, 8
superior, 466
total, 466
Valor Umbral Límite Máximo (TLV-C), 234
Van der Waals, ecuación de, 203
Vapor:
calidad, 347
recompresión del, 420
reformación, 594
saturado, 278, 327
tablas, 327, 646-655
descripción, 327
trampa de, 348
Vapor sobrecalentado, 250, 278, 327
Vapor del hervidor (rehervido), 166, 294
Variable(s):
aleatoria, 16
de diseño, 99, 504
de estado, 504
extensivas, 247
intensivas, 247
manipulada, 523
Varianza (de un conjunto de datos), 18, 31
Velocidad, en balances, 86
Velocidad, constante de, 80
Velocidad de flujo, 46-48
másico, 46
medición de la, 47-48
volumétrico, 46
Velocidad de reacción, 155
Vida media, 568
Virial:
coeficiente, 201
ecuación, trunca, 202
ecuación, de estado, 201
Volatilidad, 243, 278
Volatilidad relativa, 295
Volumen, 44
del componente puro, 196
específico, 44, 314, 321, 338
estándar, 194
fracción volumétrica, 197
húmedo, 387
porcentaje en, 197

Watson, correlación de, 382
Wegstein, algoritmo de, 621-622

Xileno, isómeros del, 238

PESOS Y NÚMEROS ATÓMICOS

Los pesos atómicos se aplican a las composiciones de los isótopos naturales y se basan en una masa atómica de $^{12}C = 12$

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	—	Helio	He	2	4.0026
Aluminio	Al	13	26.9815	Hidrógeno	H	1	1.00797
Americio	Am	95	—	Hierro	Fe	26	55.847
Antimonio	Sb	51	121.75	Holmio	Ho	67	164.930
Argón	Ar	18	39.948	Indio	In	49	114.82
Arsénico	As	33	74.9216	Iridio	Ir	77	192.2
Astatinio	At	85	—	Iterbio	Yb	70	173.04
Azufre	S	16	32.064	Itrio	Y	39	88.905
Bario	Ba	56	137.34	Kriptón	Kr	36	83.80
Berilio	Be	4	9.0122	Lantano	La	57	138.91
Berkelio	Bk	97	—	Laurencio	Lr	103	—
Bismuto	Bi	83	208.980	Litio	Li	3	6.939
Boro	B	5	10.811	Lutecio	Lu	71	174.97
Bromo	Br	35	79.904	Magnesio	Mg	12	24.312
Cadmio	Cd	48	112.40	Manganeso	Mn	25	54.9380
Calcio	Ca	20	40.08	Mendelevio	Md	101	—
Californio	Cf	98	—	Mercurio	Hg	80	200.59
Carbono	C	6	12.01115	Molibdeno	Mo	42	95.94
Cerio	Ce	58	140.12	Neodimio	Nd	60	144.24
Cesio	Cs	55	132.905	Neón	Ne	10	20.183
Cinc	Zn	30	65.37	Neptunio	Np	93	—
Circonio	Zr	40	91.22	Niobio	Nb	41	92.906
Cloro	Cl	17	35.453	Níquel	Ni	28	58.71
Cobalto	Co	27	58.9332	Nitrógeno	N	7	14.0067
Cromo	Cr	24	51.996	Nobelio	No	102	—
Cobre	Cu	29	63.546	Oro	Au	79	196.967
Curio	Cm	96	—	Osmio	Os	75	190.2
Disprosio	Dy	66	162.50	Oxígeno	O	8	15.9994
Einstenio	Es	99	—	Paladio	Pd	46	106.4
Erbio	Er	68	167.26	Plata	Ag	47	107.868
Escandio	Sc	21	44.956	Platino	Pt	78	195.09
Estaño	Sn	50	118.69	Plomo	Pb	82	207.19
Estroncio	Sr	38	87.62	Plutonio	Pu	94	—
Europio	Eu	63	151.96	Polonio	Po	84	—
Fermio	Fm	100	—	Potasio	K	19	39.102
Flúor	F	9	18.9984	Praseodimio	Pr	59	140.907
Fósforo	P	15	30.9738	Prometio	Pm	61	—
Francio	Fr	87	—	Protactinio	Pa	91	—
Gadolinio	Gd	64	157.25	Radio	Ra	88	—
Galio	Ga	31	69.72	Radón	Rn	86	—
Germanio	Ge	32	72.59	Renio	Re	75	186.2
Hafnio	Hf	72	178.49	Rodio	Rh	45	102.905

Los pesos atómicos se aplican a las composiciones de los isótopos naturales y se basan en una masa atómica de $^{12}C = 12$

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Rubidio	Rb	37	84.57	Terbio	Tb	65	158.924
Rutenio	Ru	44	101.07	Titanio	Ti	22	47.90
Samario	Sm	62	150.35	Torio	Th	90	232.038
Selenio	Se	34	78.96	Tulio	Tm	69	168.934
Silicio	Si	14	28.086	Tungsteno	W	74	183.85
Sodio	Na	11	22.9898	Uranio	U	92	238.03
Talio	Tl	81	204.37	Vanadio	V	23	50.942
Tantalio	Ta	73	180.948	Xenón	Xe	54	131.30
Tecnecio	Tc	43	—	Yodo	I	53	126.9044
Telurio	Te	52	127.60				

LA CONSTANTE DE LOS GASES

8.314 $m^3 \cdot Pa/(mol \cdot K)$
0.08314 $L \cdot bar/(mol \cdot K)$
0.08206 $L \cdot atm/(mol \cdot K)$
62.36 $L \cdot mm\ Hg/(mol \cdot K)$
0.7302 $ft^3 \cdot atm/(lb\text{-}mol \cdot °R)$
10.73 $ft^3 \cdot psia/(lb\text{-}mol \cdot °R)$

8.314 $J/(mol \cdot K)$
1.987 $cal/(mol \cdot K)$
1.987 $Btu/(lb\text{-}mol \cdot R)$

La edición, composición, diseño e impresión de esta obra fueron realizados
bajo la supervisión de GRUPO NORIEGA EDITORES.
Balderas 95, Col. Centro. México, D.F. C.P. 06040
1224615000604656DP9200IE

Contrato de Licencia de Uso Limitado

El presente contrato de licencia de uso limitado es aplicable a cualquiera de los productos de software (Programa objeto de la licencia) y los manuales de uso correspondientes suministrados por John Wiley and Sons, Inc. (Wiley).

Si usted usa el Programa objeto de la licencia que se suministra con esta obra, es indicativo de su aceptación a los términos y condiciones de este Contrato.

Licencia: Wiley otorga por este medio al comprador, y el comprador acepta recibir, una licencia no transferible y sin carácter exclusivo, para usar el Programa objeto de la licencia y el Manual del Usuario, en su caso, en los siguientes términos y condiciones:

a. El Programa objeto de la licencia y el Manual del Usuario son para uso personal del comprador.
b. El comprador puede usar el programa en una sola computadora, o en una de uso temporal, o en una que reemplace a la primera.
c. El Programa objeto de la licencia puede ser copiado en un disco duro para su ejecución.
d. Se podrá hacer una copia de respaldo sólo como se indica en el Manual del Usuario, o como se permite expresamente en este Contrato.
e. El comprador no podrá usar el Programa objeto de la licencia en más de un sistema de cómputo; tampoco podrá hacer o distribuir copias no autorizadas del Programa objeto de la licencia o del Manual del Usuario; queda expresamente prohibida la decompilación o modificación del código fuente del Programa objeto de la licencia, así como usar, copiar, modificar o transferir dicho programa, en todo o en parte —misma prohibición que se aplica al Manual del Usuario— excepto en los términos expresamente permitidos por este Contrato. Si el comprador modifica o transfiere la propiedad del Programa objeto de la licencia a un tercero, automáticamente se da por terminada la licencia. Tal terminación será adicional y no en lugar de una acción de carácter civil, o de otros medios a los que Wiley pueda acudir legalmente.

Término: Este Contrato de Licencia estará en vigor en forma indefinida. El comprador podrá darlo por terminado en cualquier momento mediante la destrucción del Programa objeto de la licencia y del Manual del Usuario, en su caso, así como de la copia hecha de respaldo.
También podrá darse por terminado el presente contrato de acuerdo con las condiciones que se especifican en el mismo, o si el comprador no cumple con cualquiera de dichas condiciones. A su terminación, el comprador se compromete a destruir el Programa objeto de la licencia, el Manual del Usuario y la copia hecha de respaldo.

Derechos de Wiley: El comprador acepta que todos los derechos (incluyendo en forma enunciativa mas no limitativa, derechos de autor, patentes y secretos comerciales) en el Programa objeto de la licencia (incluyendo sin limitación, la estructura, secuencia, organización, flujo, lógica, código fuente, código objeto y todos los medios y formas de operación del Programa objeto de la licencia) son de propiedad única y exclusiva de Wiley. La aceptación de este contrato por parte del comprador no implica la propiedad del Programa objeto de la licencia, pero sí otorga el derecho de usarlo según las cláusulas de este Contrato. El comprador está de acuerdo en proteger el Programa objeto de la licencia contra uso no autorizado, reproducción o distribución. Asimismo, el comprador está consciente de que el Programa objeto de la licencia contiene secretos comerciales valiosos e información confidencial que pertenece a Wiley. El comprador no está autorizado a revelar los componentes del Programa objeto de la licencia, sea o no posible su lectura en equipo de cómputo, excepto como se describe expresamente en este Contrato.

EL PROGRAMA OBJETO DE LA LICENCIA Y EL MANUAL DEL USUARIO, EN SU CASO, SON SUMINISTRADOS POR WILEY "EN EL ESTADO EN QUE SE ENCUENTRAN" Y SIN NINGUNA GARANTÍA DE FUNCIONAMIENTO O RESULTADOS QUE PUEDAN OBTENERSE DEL PROGRAMA OBJETO DE LA LICENCIA Y EL MANUAL DEL USUARIO. EL COMPRADOR ASUME EL RIESGO TOTAL SOBRE LOS RESULTADOS Y FUNCIONAMIENTO.

BAJO NINGUNA CIRCUNSTANCIA WILEY O EL AUTOR TENDRÁN RESPONSABILIDAD ALGUNA POR CUALQUIER DAÑO ORIGINADO POR EL USO DEL PROGRAMA OBJETO DE LA LICENCIA O EL MANUAL DEL USUARIO, INCLUSO EN EL CASO DE QUE WILEY O ALGUNO DE SUS AGENTES O DISTRIBUIDORES HAYAN RECIBIDO COMUNICACIÓN DE TALES DAÑOS.

Este Contrato representa el acuerdo total entre las partes e invalida cualquier ofrecimiento o acuerdo previo, verbal o por escrito, y cualquier otra comunicación entre las partes en relación con el asunto objeto de este Acuerdo.

Este Acuerdo se entenderá e interpretará como si hubiera sido presentado ante las autoridades con jurisdicción para tratar los asuntos que en dicho instrumento se describen.

Las partes declaran que quedan enteradas de su contenido y acuerdan apegarse y cumplir con sus términos y condiciones.

El CD que acompaña a la presente edición con el título
PRINCIPIOS INTERACTIVOS DE LOS PROCESOS QUÍMICOS
Interactive Chemical Process Principles (ICPP)
es una guía y un conjunto de herramientas auxiliares de aprendizaje
para estudiantes del curso introductorio de ingeniería química. También contiene materiales que sin duda le serán de utilidad durante toda su carrera.

ICPP ESTÁ INTEGRADO POR LOS SIGUIENTES COMPONENTES:

Índice de estilos de aprendizaje. El estilo de aprendizaje de cada estudiante es la forma en que tiende a recibir y a procesar la información. Identificado con las siglas ILS, el índice de estilos de aprendizaje es un cuestionario de 44 preguntas que se usa para evaluar las preferencias del estudiante en relación con cuatro dimensiones de estilos de aprendizaje (activo/reflexivo, sensitivo/intuitivo, visual/verbal y secuencial/global). Mediante la solución del cuestionario el estudiante obtiene información sobre su estilo de aprendizaje preferido, lo que a su vez sugiere el tipo de enseñanza y estudio que funciona mejor para él, así como los que no. También se incluyen algunas sugerencias para usar el CD de forma más efectiva, según sean las preferencias de estudio. Es conveniente que antes de empezar el curso, el estudiante complete dicho cuestionario y aplique debidamente los resultados.

Tutoriales para el aprendizaje. Esta sección del ICPP contiene seis tutoriales interactivos, diseñados para que el alumno trabaje con ellos después de estudiar determinados puntos del texto. Cada tutorial incluye descripciones del sistema, plantea preguntas y guía al estudiante hasta que obtiene la solución. Hay varias maneras de abordar los tutoriales. La más fácil, pero la menos valiosa, es simplemente ver las respuestas en lugar de tratar de resolver los problemas. La única forma de sacar el máximo provecho de los tutoriales es tratar primero de resolver los problemas y confrontar las respuestas con las soluciones correctas.

Enciclopedia visual del equipo de ingeniería química. La mayoría de los ejemplos y problemas en el libro hace referencia a partes de equipo que se utilizan de manera común en los procesos químicos, cambiadores de calor, bombas, unidades de procesos de separación (torres de absorción y columnas de destilación) y varios tipos de reactores químicos. En la mayoría de los casos, no es necesario que el estudiante conozca los equipos que se utilizan para resolver los problemas, pero se evitan las confusiones si antes de empezar con el análisis se tiene un panorama de cómo trabajan. Con sólo dar un *clic* con el ratón en cada uno de los equipos que componen la Enciclopedia Visual (preparada por la profesora Susan Montgomery y sus estudiantes en la Universidad de Michigan, y distribuida con autorización de The Regents of the University of Michigan) aparece en pantalla una fotografía o un corte del equipo, así como una descripción de cómo trabaja y en dónde se usa en la industria química. *Nota*: el CD debe estar insertado en la computadora para poder accesar al contenido de la enciclopedia.

E-Z Solve. Es un programa poderoso y fácil de usar para resolver ecuaciones y generar gráficas. Puede emplearse para obtener soluciones numéricas de conjuntos de ecuaciones algebraicas lineales y no lineales como los que aparecen en casi todos los problemas al final de los capítulos 2 al 10. También permite resolver ecuaciones diferenciales normales de los tipos que se incluyen en el capítulo 11. El conjunto de problemas resueltos está dentro del archivo *Examples,* al cual se entra por el menú File(Open). Antes de intentar usar el programa para resolver un problema, debe dar un *clic* en la barra del menú para entrar a *Help* y después a *Tutorial*, para que se despliegue el menú. Seguir paso a paso el tutorial es la mejor manera de aprender a usar esta aplicación.

Base de datos de propiedades físicas. Esta sección contiene una versión en línea de la tabla de propiedades físicas que aparece en el Apéndice B del libro. En la pantalla puede buscar cualesquiera de las propiedades que aparecen en la lista de la tabla B.1 del libro (peso molecular, gravedad específica, etcétera) de especies específicas. En la pantalla *Heat Capacities* se obtienen los datos de capacidades de calor de especies específicas a una temperatura dada y a 1 atm. También se puede entrar a la función polinomial para capacidades de calor, como las que aparecen en la tabla B.2 del libro; para este fin se copia el nombre de la función y se pega en el E-Z Solve, anotando después la temperatura deseada como un argumento. En la ventana de tablas de vapor se puede buscar el volumen específico, la energía interna específica y entalpia del agua líquida, vapor saturado o vapor supercalentado a una temperatura y a una presión específicas. También se pueden copiar y pegar las funciones correspondientes en el E-Z Solve.

NAVEGACIÓN ICPP

La instalación crea iconos en el menú de arranque de Windows, por lo que se tiene acceso a cualquiera de sus componentes desde este menú. El menú principal que tiene enlaces con cada componente es la forma más fácil de accesar a cada uno de los componentes del ICPP.

REQUERIMIENTOS DE SISTEMA

Este software corre en PC compatibles con Windows 95, 98 o NT 4.0. La configuración recomendada es 486 DX 66, 16 MB RAM (64 MB RAM en NT), monitor SVGA (16 colores, con una resolución mínima de 640x480), 4X CD-ROM, tarjeta de video, tarjeta de sonido y bocinas. Se necesita un navegador (Explorer 4.0 o Navigator 4.0) para entrar al componente *Index of Learning Styles*. Se requiere un espacio libre en el disco duró de 10 MB aproximadamente.

Las instrucciones de instalación están impresas en el CD.